

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY

COLLECTION DES THESES DE LA FACULTE DES SCIENCES

PHYSIQUE

THESE

SPECTRES DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

DES VIBRATIONS EXTERNES DE

QUELQUES CRISTAUX AROMATIQUES

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques par

Bruneau WYNCKE

Soutenue le 23 OCT. 1970
devant la Commission d'Examen

JURY

Messieurs	J.	BARRIOL	Président
	H.	BIZETTE	Examineur
	A.	HADNI	Examineur
	J.	LECOMTE	Invité

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY

COLLECTION DES THESES DE LA FACULTE DES SCIENCES

PHYSIQUE

THESE

SPECTRES DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

DES VIBRATIONS EXTERNES DE

QUELQUES CRISTAUX AROMATIQUES

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques par

Bruneau WYNCKE

Soutenue le **23 OCT. 1970**
devant la Commission d'Examen

JURY

Messieurs	J.	BARRIOL	Président
	H.	BIZETTE	Examineur
	A.	HADNI	Examineur
	J.	LECOMTE	Invité

THESE

THESE

RECHERCHES SUR L'INFLUENCE DES

DES VIBRATIONS ÉLECTRIQUES

QUELQUES CRISTALLS AROMATIQUES

PAR M. J. VAN DER WOUDE

PAR M. J. VAN DER WOUDE

PAR M. J. VAN DER WOUDE



THESE

THESE
RECHERCHES SUR L'INFLUENCE DES
DES VIBRATIONS ÉLECTRIQUES
QUELQUES CRISTALLS AROMATIQUES
PAR M. J. VAN DER WOUDE

ANNEE SCOLAIRE 1969/70

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT – ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. RAYBAUD – LAFFITE – LERAY – JOLY – LAPORTE – EICHBORN – CAPELLE – GODEMENT – DUBREIL – L. SCHWARTZ – DIEUDONNE – LONGCHAMBON – LETORT – DODE – GAUTHIER – GOUDET – OLMER – CORNUBERT – CHAPELLE – GUERIN – WAHLMaîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART – PIERRET – Mlle MATHIEUPROFESSEURS

MM. ROUBAULT	<i>Géologie</i>	HADNI	<i>Physique</i>
VEILLET	<i>Biologie animale</i>	* BASTICK	<i>Chimie</i>
BARRIOL	<i>Chimie Théorique</i>	DUCHAUFOUR	<i>Pédologie</i>
BIZETTE	<i>Physique</i>	GARNIER	<i>Agronomie</i>
GUILLIEN	<i>Electronique</i>	NEEL	<i>Chimie Organique Indust.</i>
LEGRAS	<i>Mécanique Rationnelle</i>	BERNARD	<i>Géologie Appliquée</i>
BOLFAS	<i>Minéralogie</i>	* CHAMPIER	<i>Physique</i>
NICLAUSE	<i>Chimie</i>	* GAY	<i>Chimie Biologique</i>
FAIVRE	<i>Physique Appliquée</i>	STEPHAN	<i>Zoologie</i>
AUBRY	<i>Chimie Minérale</i>	* CONDE	<i>Zoologie</i>
COPPENS	<i>Radiogéologie</i>	* WERNER	<i>Botanique</i>
DUVAL	<i>Chimie</i>	EYMAR	<i>Calcul Différentiel & Intégral</i>
FRUHLING	<i>Physique</i>	FELDEN	<i>Physique</i>
HILLY	<i>Géologie</i>	* GOSSE	<i>Mécanique Physique</i>
LE GOFF	<i>Génie Chimique</i>	* DAVOINE	<i>Physique (ENSMIM)</i>
SUHNER	<i>Physique Expérimentale</i>	HORN	<i>Physique (1er Cycle)</i>
CHAPON	<i>Chimie Biologique</i>	* ROCCI	<i>Géologie</i>
HEROLD	<i>Chimie Minérale Indust.</i>	* Mme LUMER	<i>Maths</i>
SCHWARTZ B	<i>Exploitation Minière</i>	DELPUECH	<i>Chimie Physique</i>
MALAPRADE	<i>Chimie</i>	Mlle HUET	<i>Analyse Supérieure</i>
* MANGENOT	<i>Botanique</i>	BLAZY	<i>Minéralogie Appliquée</i>
GAYET	<i>Physiologie</i>		

N *Chimie Biologique*N *Mécanique Appliquée*N *Analyse Supérieure*N *Méthodes Mathématiques de la Physique*N *Mécanique Rationnelle*(*) *Professeur titulaire à titre personnel*

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	<i>Chimie P.C. Epinal</i>	JANOT	<i>Physique P.C. Epinal</i>
MM. GUDEFIN	<i>Physique</i>	CACHAN	<i>Entomologie Appl. (ENSA)</i>
VUILLAUME	<i>Psychophysiologie</i>	JACQUIN	<i>Pédologie & Chimie agricole</i>
FRENTZ	<i>Biologie Animale</i>	MAINARD	<i>Physique M.P.</i>
MARI	<i>Chimie (ISIN)</i>	MARTIN	<i>Chimie P.C.</i>
DEVIOT	<i>Physique du Solide</i>	PAULMIER	<i>Mécanique Expérimentale</i>
FLECHON	<i>Physique P.C.</i>	PROTAS	<i>Minéralogie</i>
VIGNES	<i>Métallurgie</i>	RIVAIL	<i>Chimie Appliquée CUCES</i>
JURAIN	<i>Géologie C.B.G.</i>	DEPAIX	<i>Probabilités et Statistiques</i>
BALESDENT	<i>Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)</i>		

MAITRES DE CONFERENCES

MM. VILLERMAUX	<i>Génie Chimique</i>	HILY	<i>Mathématiques P.C.</i>
METCHE	<i>Biochimie appliquée (Brasserie)</i>	CASTRO	<i>Chimie organique</i>
BAUMANN	<i>Physique 1er Cycle</i>	DEXHEIMER	<i>Botanique</i>
DURAND	<i>Physique</i>	NOVERRAZ	<i>Mathématiques</i>
GRANGE	<i>Physique (ISIN)</i>	TOURET	<i>Géologie</i>
BAVEREZ	<i>Chimie (ENSIC)</i>	N	<i>Maths appliquées</i>
CHAMBON	<i>Exploit. Minière (Mines)</i>	N	<i>Mathématiques</i>
HUSSON	<i>Physique (ENSEM)</i>	N	<i>Mathématiques</i>
WEISSLINGER	<i>Physique</i>	N	<i>Physiologie animale</i>
GERL	<i>Physique (ENSEM)</i>	N	<i>Chimie (ENSIC)</i>
ROQUES	<i>Chimie Minérale</i>	N	<i>Laiterie (Ecole Lait.)</i>
FERRIER	<i>Mathématiques</i>	N	<i>Chimie organique</i>
GILORMINI	<i>Mécanique fluid. ISIN</i>	N	<i>Maths appliquées</i>

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO – COEURE – DAVRAINVILLE – GIRARDEAU – OVAERT – RUYER – WEBER – PUJOL – SCHREIBER.

à la mémoire de mon père

à ma mère

à ma femme

Ce travail proposé par Monsieur le Professeur HADNI a été effectué dans son laboratoire de l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Nancy. Je tiens à lui exprimer ma respectueuse reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée, et pour les conseils qu'il m'a prodigués. La présente recherche n'a pu être menée à bien que grâce à ses encouragements constants.

Je remercie également Monsieur Jean LECOMTE, Membre de l'Institut, dont le haut parrainage nous a conduit à persévérer dans l'effort.

Que Monsieur le Professeur BARRIOL et Monsieur le Professeur BIZETTE trouvent dans ce mémoire, le fruit de leurs enseignements, et qu'ils reçoivent ici nos sincères remerciements.

J'associe également tous mes camarades chercheurs et techniciens sans lesquels ce travail n'aurait pu être réalisé dans de bonnes conditions.

Enfin je remercie Monsieur MERCIER et le personnel de l'Atelier de Documentation Universitaire, dont l'aide efficace a contribué à l'impression de cet ouvrage.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	p. 1 - 2
I - MONOCRISTAUX AROMATIQUES ETUDIES	p. 3 - 8
I - Corps étudiés	p. 3
II - Propriétés	p. 4
II - 1 - Système cristallin	p. 4
II - 2 - Propriétés optiques et constantes	p. 4
II - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	p. 9 - 22
I - Spectromètre	p. 9
I - 1 - Système optique	p. 9
I - 2 - Domaine spectral	p. 9
I - 3 - Filtrage	p. 11
I - 4 - Dispositions particulières	p. 11
II - Electronique	p. 13
III - Adaptation du spectromètre à notre étude	p. 14
III - 1 - Polariseur	p. 14
III - 2 - Cuves porte-échantillons	p. 15
IV - Performances de l'appareil	p. 18
III - PREPARATION DES ECHANTILLONS	p. 23 - 44
A - Fabrication des monocristaux	p. 23 - 40
I - Purification des produits	p. 24
II - Fabrication des monocristaux	p. 27
II - 1 - Fusion	p. 27
II - 2 - Etirage	p. 34
II - 3 - Méthode des solutions	p. 35
Evaporation ou abaissement de température	
III - Conclusion	p. 40
B - Taille et orientation des monocristaux	p. 41 - 44
I - Démoulage des cristaux	p. 41
II - Taille des cristaux	p. 43

III - Orientation	p. 43
IV - Polissage	p. 44
IV - APPLICATION DE LA THEORIE DES GROUPES MODES DE RESEAU DES CRISTAUX MOLECULAIRES	p. 45 - 77
A - Dénombrement et classement des vibrations externes	p. 45 - 54
I - Introduction	p. 45
II - Choix de la cellule unitaire	p. 47
II - 1 - Réseau	p. 47
II - 2 - Cristal	p. 47
III - Application de la théorie des groupes	p. 49
IV - Règles de sélection	p. 53
IV - 1 - Infrarouge	p. 53
IV - 2 - Raman	p. 54
B - Cas des cristaux aromatiques	p. 54 - 77
I - Système monoclinique	p. 54
I - 1 - Groupe de symétrie fini C_{2h}	p. 54
I - 2 - Groupe de symétrie fini C_2	p. 60
II - Système orthorhombique	p. 61
II - 1 - Groupe de symétrie fini D_2	p. 61
II - 2 - Groupe de symétrie fini C_{2v}	p. 62
II - 3 - Groupe de symétrie fini D_{2h}	p. 64
III - Représentation schématique des modes normaux	p. 66
III - 1 - Système monoclinique	p. 66
III - 2 - Système orthorhombique	p. 69
V - COMPOSES AROMATIQUES COMPORTANT UN NOYAU BENZENIQUE	p. 79 - 113
A - Durène	p. 79
B - Acide benzoïque	p. 83
C - Résorcine	p. 97
D ₁ - Paradichlorobenzène	p. 104
D ₂ - Parachlorobromobenzène	p. 110

VI — COMPOSES AROMATIQUES COMPORTANT DEUX NOYAUX BENZENIQUES	p. 115 - 165
A ₁ — Naphtalène	p. 115
A ₂ — 2-méthylnaphtalène	p. 134
A ₃ — 2-3-diméthylnaphtalène	p. 137
A ₄ — 2-6-diméthylnaphtalène	p. 141
B — Biphényle	p. 144
C ₁ — Acénaphène	p. 149
C ₂ — Fluorène	p. 155
D — Benzophénone	p. 160
VII — COMPOSES AROMATIQUES COMPORTANT TROIS NOYAUX BENZENIQUES	p. 167 - 179
A ₁ — Anthracène	p. 167
A ₂ — Phénanthrène	p. 172
B — Terphényle	p. 175
VIII — COMPOSES AROMATIQUES COMPORTANT QUATRE NOYAUX BENZENIQUES	p. 181 - 188
A — Pyrène	p. 181
B — Chrysène	p. 186
CONCLUSION	p. 189 - 190
Notations	p. 191 - 192
Bibliographie	p. 193 - 202

INTRODUCTION

Les cristaux organiques appartenant à la série aromatique (naphtalène, anthracène, benzophénone, etc...) ont fait l'objet de nombreuses études.

Celle qui a donné un assez grand nombre de résultats et qui a permis de se faire une idée des mouvements des molécules dans les milieux solides, liquides ou gazeux, est l'étude de la diffusion de la lumière.

Une technique d'étude de cette diffusion consiste à recueillir sur une plaque photographique, la lumière diffusée dans les directions généralement perpendiculaires à la direction de propagation du faisceau monochromatique incident (effet Raman).

Les résultats expérimentaux obtenus par effet Raman confirment en général l'existence de deux types de mouvements : des vibrations "externes" où la molécule peut être supposée rigide en première approximation et des vibrations "internes" dues aux déformations des molécules. Il faut citer à ce sujet les travaux d'avant-garde de Kastler et Rousset [29] [60] [61].

Un grand nombre de cristaux aromatiques ont été étudiés du point de vue diffusion, avant 1940.

Les raies mentionnées dans la littérature sont généralement des raies "internes". Toutefois lorsque l'étude porte sur des monocristaux, nous relevons des raies "externes" qui sont de basse

fréquence, en général inférieure à 100 cm^{-1} . La précision des fréquences est assez faible, par suite de la proximité de la fréquence excitatrice, mais s'améliore avec le perfectionnement des techniques (Laser).

L'étude de l'absorption infrarouge permet de compléter l'attribution des basses fréquences dues aux mouvements de réseau.

Dans le cas intéressant du naphthalène, la règle d'exclusion montre que les mouvements actifs en Raman ne le sont pas en infrarouge.

Nous avons en effet observé au laboratoire, des absorptions dues aux mouvements de translation des molécules de naphthalène à l'état polycristallin dans la maille élémentaire. Nous avons repris cette étude sur des monocristaux, en lumière naturelle, puis en lumière polarisée. Enfin, nous avons tenté d'observer le comportement de ces raies lorsque la température baisse.

Nous nous sommes limités à l'étude des cristaux appartenant aux systèmes monoclinique et orthorhombique. Pour mener à bien cette étude, nous avons fabriqué l'ensemble des monocristaux, car un très petit nombre d'entre eux étaient disponibles sur le marché.

L'application des résultats de la théorie des groupes, aux cristaux moléculaires, permet de prévoir l'activité en absorption infrarouge des mouvements d'ensemble des molécules dans le réseau cristallin. En général, cette théorie a suffi pour expliquer les résultats expérimentaux portant sur plusieurs monocristaux de la série aromatique. Toutefois, dans le cas des cristaux monocliniques comme le naphthalène, il a été nécessaire d'introduire la notion de polarisabilité, pour expliquer la polarisation de la raie de translation des molécules le long de l'axe de symétrie binaire, et d'une façon générale l'existence même d'un moment dipolaire électrique variable à la fréquence de la vibration externe.

MONOCRISTAUX AROMATIQUES ETUDIÉS

Les cristaux que nous nous sommes proposés d'étudier, comportent un ou plusieurs noyaux benzéniques accolés par simple ou double liaison ou par l'intermédiaire d'atomes de carbone.

Nous avons choisi des cristaux comportant une simple association de noyaux (naphtalène, anthracène) ou des composés possédant des fonctions élémentaires comme par exemple l'acide benzoïque avec la fonction acide - COOH. Nous avons classé ces corps suivant le nombre de noyaux benzéniques.

I - Corps étudiés

I - 1 - Composés comportant un noyau benzénique

Le benzène ayant déjà fait l'objet de nombreuses études, nous avons choisi des composés monobenzéniques comportant comme substituants des hydrogènes :

- le radical méthyle avec le durène ou tétraméthylbenzène,
- la fonction acide avec l'acide benzoïque,
- le groupement -OH avec la résorcine,
- des halogènes avec le paradichlorobenzène et le parachlorobromobenzène.

I - 2 - Composés comportant deux noyaux benzéniques

Les représentants les plus significatifs sont :

- le naphtalène constitué par l'accolement de deux noyaux suivant une double liaison carbone carbone,

- des dérivés tels que le 2-méthylnaphtalène et les 2-3 et 2-6-diméthyl-naphtalène par l'addition de radicaux méthyle,
- le biphenyle formé par l'association de deux noyaux suivant une simple liaison,
- deux composés obtenus par l'addition d'un cycle pentagonal au naphtalène qui donne l'acénaphène et au biphenyle qui donne le fluorène,
- le dernier représentant de cette classe est la benzophénone où les deux noyaux benzéniques sont reliés par l'intermédiaire du groupement cétone $>C = O$.

I - 3 - Composés comportant trois noyaux benzéniques

Nous avons étudié l'anthracène, le phénanthrène où les noyaux benzéniques sont accolés par double liaison et le terphényle où il n'existe plus qu'une simple liaison.

I - 4 - Composés comportant quatre noyaux benzéniques

Dans le cas du pyrène et du chrysène, l'accolement des quatre noyaux benzéniques se fait par double liaison.

II - Propriétés

II - 1 - Système cristallin

Tous ces composés cristallisent, soit dans le système monoclinique (naphtalène, anthracène, etc...), soit dans le système orthorhombique (benzophénone, acénaphène, etc...).

Dans le tableau 1, nous avons indiqué le système cristallin, le groupe de symétrie spatiale et les paramètres de la maille élémentaire de tous ces cristaux. Certaines de ces données sont extraites de l'ouvrage de A.I. Kitaigorodskii [33] .

II - 2 - Propriétés optiques et constantes

Dans le même tableau figurent les points de fusion et d'ébullition de ces composés. Les points de fusion sont d'ailleurs peu élevés, 38° C pour le 2-méthylnaphtalène et 254° C pour le chrysène.

Formule développée	Corps	Formule brute	P. mol.	Pt fusion ou de transformation	Pt Eb	Densité	Plan de clivage	Système cristallin	Groupe de symétrie spatiale	Paramètres de la maille élémentaire a Å b Å c Å	β°	Z	Propriétés optiques p.o. δ et 2V
	Durène	C ₁₀ H ₁₄	134,21	79°	190°	0,838	(100) Parfait (101)	Mono	P ₂₁ /a	11,57 5,77 7,03 113°19'	2	(010) δ = α∧C = - 0°51' (-2V) = 87°22'	
	Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	122,12	122°4	249°	1,265	(001)	Mono	P ₂₁ /c	5,44 5,18 21,8 97° 5'	4	(010) δ = α∧C = - 35° 5' 2V = 62°37'	
	Résérine	α C ₆ H ₆ O ₂ β C ₆ H ₆ O ₂	110,11 110,11	111° 74°	281°	1,271	(110) Imparfait (100) et (010)	Ortho Ortho	P _{ma} 2 ₁ P _{ma} 2 ₁	10,53 9,53 5,66 7,91 12,57 5,50	4 4	(001) δ = x = α (-2V) = 46°14'	
	1,4-dichlorobenzène	α C ₆ H ₄ Cl ₂ β C ₆ H ₄ Cl ₂	147,01 147,01	53° 30°8	174°	1,533	(001)	Mono Triclin	P ₂₁ /a P ₁	14,8 5,78 3,99 113°0' 7,32 5,95 3,98	2 1	(010)	(β) { α = 23°10' β = 113°35' γ = 93°30'
	1,4-bis(chloro)- bromobenzène	C ₆ H ₄ ClBr	191,46	67°	196°	1,576	(001)	Mono	P ₂₁ /a	15,2 5,86 4,11 113°	2	(010)	
	Naphtalène	C ₁₀ H ₈	128,18	80°22	210°8	1,145	(001)	Mono	P ₂₁ /a	8,34 5,98 8,68 122°49'	2	(010) δ = α∧C = - 5° 5' (-2V) = 83°	
	2 méthyl- naphtalène	C ₁₁ H ₁₀	142,20	37°-8	240°	1,029	(100)	Mono	P ₂₁ /a	7,8 5,98 18,6 103°16'	4	δ = z = α (-2V) = 81°	

Formule développée	Corps	Formule brute	P. mol.	Pt fusion ou de transformation	Pt Eb	Densité	Plan de clivage	Système cristallin	Groupe de symétrie spatiale	Paramètres de la maille élémentaire a Å b Å c Å β°	Z	p.c. δ et 2V
	2-3-diméthyl-naphtalène	$C_{12}H_{12}$	156,22	104°	265°	1,008	(001)	Mono				(100)
	2-6-diméthyl-naphtalène	$C_{12}H_{12}$	156,23	108°	261° - 262°	1,037	(001)	Ortho	P_{2ca}	7,54 6,07 20,20	4	
	Biphényle	$C_{12}H_{10}$	154,20	70°	255°	1,989	(001) Parfait (010) et (100) distincts	Mono	$P_{21/a}$	8,38 5,82 9,47 94° 46'	2	(010) $\delta = zAC = -20^\circ 5'$ 2V = 68° 8'
	Acénaphthène	$C_{12}H_{10}$	154,21	96°	278°	1,024	(010)	Ortho	P_{cm21}	8,32 14,15 7,26	4	(100) $\delta = z = b$ 2V = 70° 26'
	Fluorène	$C_{13}H_{10}$	166,22	116°	293°	1,203	(001)	Ortho	P_{nam}	8,47 5,70 18,87	4	(010) $\delta = z = c$ 2V = 67° 5'
	Benzophénone	$C_{13}H_{10}O$	182,21	48° 1 (d)	305° 9	1,146 (d)		Ortho	P_{212121}	10,3 12,11 8,04	4	
	Anthracène	$C_{14}H_{10}$	178,23	216°	340°	1,25	(001)	Mono	$P_{21/a}$	8,58 6,02 11,18 124° 24'	2	(010) $\delta = zAC = 7^\circ 5'$ (-2V) 72°

Formule développée	Corps	Formule brute	P. mol.	Pt. fusion ou de transformation	Pt. Eb.	Densité	Plan de clivage	Système cristallin	Orcaue de symétrie spatiale	Paramètres de la maille élémentaire a Å b Å c Å	Z	Propriétés optiques p.o. δ et $2V$
	Anthracène	$C_{14}H_{10}$	178,22	101°	340°	1,182	(001)	Mono	P_{21}	8,66 11,50 19,24 98°15' 2	2	(O10) $\delta = \alpha\alpha C = -19^\circ$ (-2V) 83°5'
	Terphenyle	$C_{18}H_{14}$	230,31	211°	383°	1,213	(001)	Mono	$P_{21/a}$	8,14 5,64 1,41 91°55' 2	2	(O10) $\delta = \alpha\alpha C = 14^\circ$ 2V = 66° 3'
	Pyrene	$C_{16}H_{10}$	202,06	149°	260°	1,271	(001)	Mono	$P_{21/a}$	13,80 9,24 8,37 100° 2' 4	4	(O10)
	Chrysène	$C_{18}H_{12}$	228,28	254°	446°	1,27	(001)	Mono	C_{2c} ou C_c	8,34 6,18 25,00 115°48	4	(O10) $\delta = \alpha\alpha C = -9^\circ$ (-2V) = 88°
	Hexaméthylène-tétramine	$C_6H_{12}N_4$	140,19	280° sub.		1,331		Cubique	T_{23m}	7,02	2	

Tableau 1

Système cristallin, paramètres de la maille élémentaire, propriétés optiques et constantes des cristaux aromatiques que nous avons étudiés

Mono = monoclinique Ortho = orthorhombique Triclin = triclinique

Z = nombre de molécules dans la maille

p.o. = plan optique

$\delta = \alpha\alpha C$ = angle que fait la ligne neutre $\bar{x}$ avec l'axe $\bar{C}$ de la maille

2V = angle des axes optiques

Ces cristaux possèdent presque tous un plan de clivage parfait

Les cristaux aromatiques étudiés, cristallisent dans les systèmes monoclinique et orthorhombique, ce sont des cristaux biaxes.

Pour les cristaux appartenant au système monoclinique, l'ellipsoïde des indices possède deux sections cycliques dont les normales représentent les axes optiques. Le plan optique défini par ces deux axes est généralement normal à l'axe binaire du cristal.

Pour les cristaux appartenant au système orthorhombique, les axes de l'ellipsoïde des indices sont confondus avec les axes binaires du cristal. Le plan optique peut être l'un des plans (100), (010) ou (001)

La majeure partie des données sont extraites du recueil de A.N. Winchell [70] .

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I - Spectromètre

Le spectromètre que nous avons utilisé pour nos mesures est la version commerciale d'un prototype conçu au laboratoire [18] [19] [51]. Cet appareil a été construit par la Société Caméca sous la dénomination "Spectromètre infrarouge lointain SI 36".

I - 1 - Système optique

La figure 1, montre la disposition des différents éléments optiques. La source utilisée est un brûleur à vapeur de mercure haute pression à enveloppe de silice fondue (Philips HPK 125). L'appareil est à simple faisceau, avec un monochromateur monté suivant le type Littrow. Le réseau disperseur est un réseau échelette de 70 mm de largeur, dont l'angle de miroitement (blaze) est de 26° . M_1 , M_4 , M_6 et M_8 sont des miroirs sphériques en verre métallisés à l'aluminium. M_2 , M_3 , M_5 , et M_7 sont des miroirs plans susceptibles d'être remplacés par des miroirs plans dépolis ou des réseaux échelette dont les traits sont perpendiculaires à ceux du réseau disperseur. La fente d'entrée f_1 sert de porte-échantillons, f_2 est la fente de sortie. M_7 peut être remplacé par un échantillon pour travailler par réflexion. F, PF, I sont des filtres par transmission. Le récepteur G est un récepteur pneumatique de Golay.

I - 2 - Domaine spectral

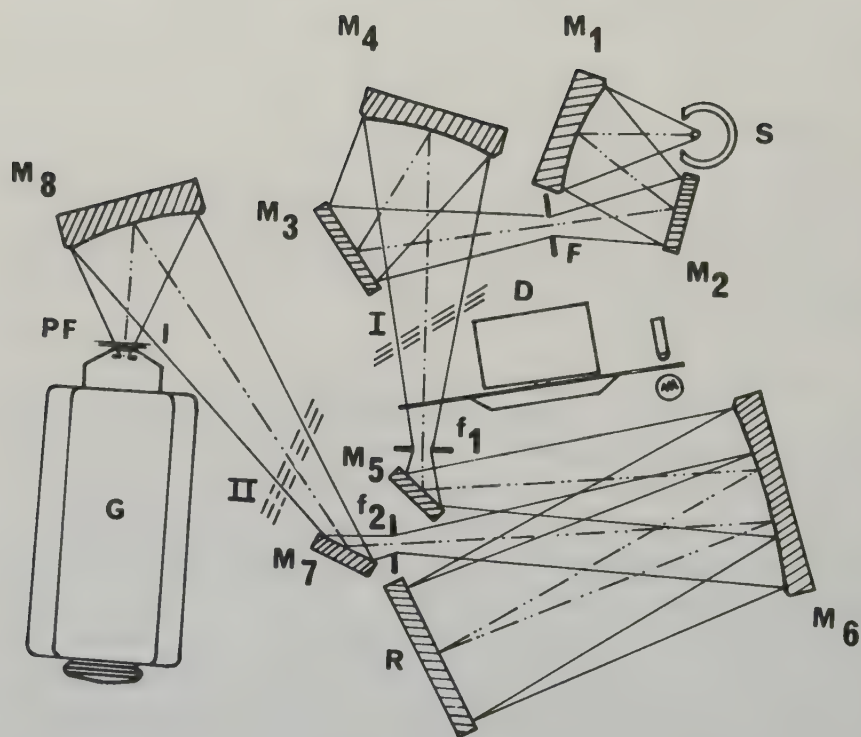


Fig. 1 : Schéma de principe de la partie optique du Spectromètre "Caméca SI 36"

La gamme de longueurs d'onde couverte par le spectromètre s'étend de 40 à 700 microns. Suivant la classification en octaves proposée par Monsieur Jean LECOMTE [38] p. 245, cet appareil couvre 4 octaves dans l'infrarouge lointain. Tableau 2.

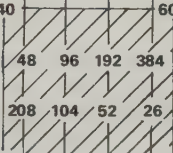
Domaines	Visible		Proche infrarouge				Infrarouge lointain				Micro-ondes						
Octaves	-1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11					
Longueurs d'onde λ							40					600					
en microns	0,375	0,75	1,5	3	6	12	24					48	96	192	384	768	1 536
Nombre d'ondes $\tilde{\nu}$	26 624	13 312	6 656	3 328	1 664	832	416					208	104	52	26	13	6,5
en cm^{-1}												250				16,6	

Tableau 2

Classification en octaves et domaine couvert par le spectromètre SI 36 (partie hachurée)

Cette gamme de longueurs d'onde est subdivisée en six domaines. Les réseaux disperseurs utilisés ont des pas de 50, 80, 125, 250 et 500 microns. Les longueurs d'onde couvertes par ces domaines sont indiquées dans le tableau 2 [68] .

1 - 3 - Filtrage

Le filtrage utilisé varie selon les domaines, mais nous pouvons citer comme filtres : les miroirs dépolis, les réseaux échellette croisés, c'est-à-dire des réseaux dont les traits sont perpendiculaires à ceux du réseau disperser, le quartz, la mousse de polystyrène et enfin, des pastilles composées essentiellement d'halogénures alcalins en proportion variable suivant le domaine.

Le tableau 3 [68] nous donne le filtrage à utiliser dans les différents domaines.

1 - 4 - Dispositions particulières

- Le réseau monochromateur est entraîné par un moteur synchrone couplé

Domaine	λ en microns	b	Filtrage	F en mm	I en mm	PF	ω ° par heure	τ en secondes	f en mm
D ₁	40 à 80	50	M ₂ MD M ₃ MD M ₅ MD M ₇	1	-	LiF	45°	20	3
D ₂	70 à 100	80	RF 100 MD MD MD	2	-	LiF, CaF ₂	45°	50	5
D ₃	100 à 200	125	RF 125 RF 125 MD RF 140	4	5	LiF, SrF ₂ , KCl, KBr	22° 30'	100	5
D ₄	180 à 250	250	RF 125 RF 125 RF 250 RF 220	4	5	TlI, BaF, KBr	22° 30'	100	5
D ₅	230 à 380	250	RF 250 RF 250 RF 250 RF 220	4	8	LiF, SrF ₂ , KCl, KBr, Gypse	22° 30'	100	6,5
D ₆	350 à 700	500	RF 500 RF 400 RF 500 RF 600	4	10	TlI, TlCl, KI, KBr	22° 30'	100	8

λ = longueur d'onde
b = pas du réseau disperser
MD = miroir dépoli
RF = réseau filtre
F = épaisseur de quartz

Tableau 3

Filtrage, vitesse d'entraînement du réseau disperser, constante de temps et largeur de fente des différents domaines spectraux du Spectromètre "Caméca SI 36"

- à un réducteur de vitesses ($22^{\circ}30'$, 45° et 90° par heure). L'angle d'incidence varie de 10° à 70° et est affiché sur un compteur.
- L'appareil travaille sous un vide de l'ordre de 0,05 torr qui permet de se débarrasser de l'absorption due à la vapeur d'eau.

II – Electronique

La figure 2, donne le schéma de principe de l'ensemble électronique.

Le gain de l'amplificateur varie de 10^3 à 10^5 et les constantes de temps de 5 à 200 secondes. Signalons que cet appareil est muni d'un dispositif permettant de supprimer pratiquement toute dérive du zéro, ce qui est très important en spectrométrie.

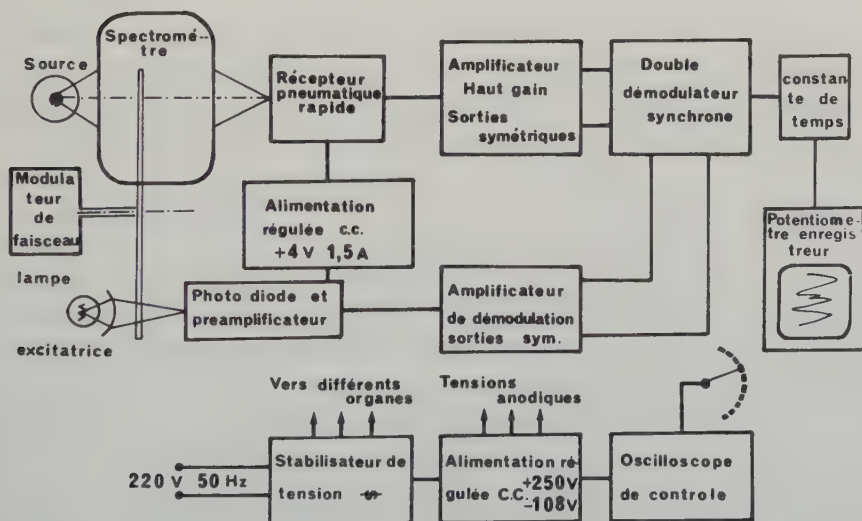


Fig. 2 : Schéma de principe de l'ensemble électronique du spectromètre

III - Adaptation du spectromètre à notre étude

III - 1 - Polariseur

L'étude des monocristaux de basse symétrie comme ceux appartenant au système monoclinique, présente un grand intérêt, si l'on peut disposer de lumière polarisée. Le champ électrique ayant une direction connue, il sera possible de repérer la direction du moment dipolaire responsable de l'absorption infrarouge.

Yoshinaga [4] propose de réaliser un polariseur, analogue à celui fabriqué avec une pile de lames de verre dans le visible, en utilisant des feuilles de polyéthylène. Ce plastique est peu absorbant au-delà de 15μ mais possède une bande d'absorption vers 140μ . Ce matériau est utilisable dans toute l'étendue de notre domaine spectral.

Selon Yoshinaga, nous obtenons une polarisation de l'ordre de 88 % avec 10 feuilles et de 97,5 % avec 15 feuilles. L'épaisseur des lames de polyéthylène doit être comprise entre 20 et 50μ . L'indice du polyéthylène est de 1,46 dans toute la région infrarouge. Cette mesure a été faite en utilisant les interférences produites par les feuilles de polyéthylène.

Nous avons réalisé un polariseur de ce type en prenant 10 feuilles de polyéthylène de 30μ d'épaisseur, tendues sur des cadres elliptiques. Nous avons croisé ces feuilles afin d'éviter l'effet de biréfringence dû à l'étirage lors de la fabrication.

Les lames sont séparées par une distance de 0,5 mm. L'angle d'incidence des rayons lumineux avec la normale au polariseur doit être de 55° . Cette condition n'est que partiellement réalisée sur le spectromètre, car nous avons un faisceau convergent. Nous positionnons le polariseur en II dans le spectromètre dont l'angle d'incidence est de 55° avec l'axe moyen du faisceau. Figure 1.

Sur la figure 3, nous avons tracé la courbe de transmission

du polariseur. Par suite de la régularité d'empilement des lames espacées de 0,5 mm, nous obtenons un système d'interférences. Pour remédier à cet inconvénient, nous pinçons à l'aide d'une agrafe un côté du polariseur, ce qui donne une pile de lames qui ne sont plus tout à fait parallèles entre elles et de ce fait supprime les interférences. Le polariseur situé en II, joue en fait le rôle d'analyseur, car nous plaçons l'échantillon en f_1 . Le cristal est alors traversé par une lumière naturelle et ce n'est qu'à sa sortie que nous laissons passer la composante du champ électrique parallèle au fond de la cuve. Nous avons fait l'expérience en plaçant le polariseur en I, c'est-à-dire que nous avons éclairé le cristal avec une lumière polarisée. La bande d'absorption à 66 cm^{-1} du naphthalène est identique dans les cas I et II, comme nous pouvions nous y attendre.

Remarque

Nous savons que le spectromètre polarise la lumière incidente par suite de la présence de réseaux échecette dans le filtrage. Le polariseur est disposé de telle manière qu'il augmente cet effet.

III - 2 - Cuves porte-échantillons

III - 2 - 1 - Cuves

Les corps organiques comme le naphthalène sont très volatiles et il est nécessaire de les protéger de la sublimation. Le phénomène est d'autant plus rapide que le spectromètre travaille dans le vide. Nous avons réalisé la cuve schématisée figure 4.

Elle comporte deux flasques servant de support aux fenêtres. Une cale en polyéthylène d'épaisseur variable e permet de loger tous les échantillons à étudier dans la cuve. L'engrenage qui s'intercale entre les deux flasques, permet de faire tourner cette cuve autour d'un axe normal à son plan. L'entraînement est réalisé par une vis sans fin reliée à un moteur. Ce dispositif permet des études de biréfringence.

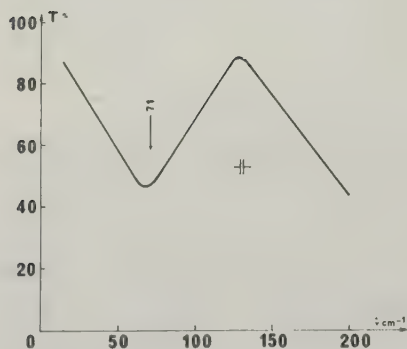


Fig. 3 : Transmission dans l'infrarouge lointain ($20 - 200 \text{ cm}^{-1}$) d'un polariseur à feuilles de polyéthylène

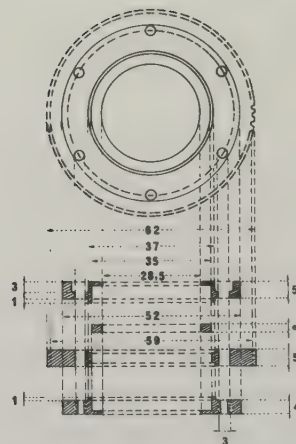


Fig. 4 : Coupe et vue de dessus d'une cuve porte-échantillons

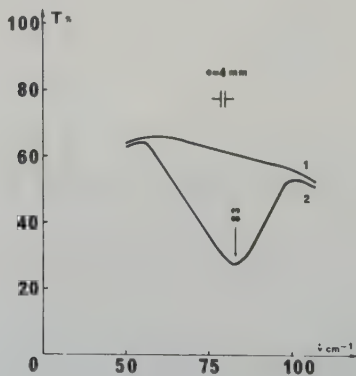


Fig. 5 : Transmission d'une lame de quartz de 4 mm d'épaisseur, taillée parallèlement à l'axe. Lorsque le champ électrique $\vec{E}$ est orienté à 45° des lignes neutres (2), il y a une absorption à 83 cm^{-1} due à la biréfringence. Lorsque $\vec{E}$ est parallèle à une des lignes neutres (1), cette absorption disparaît

Dans quelques cas particuliers, surtout avec les cristaux ayant un point de fusion peu élevé (2-méthyl-naphtalène), il faut encore protéger l'échantillon par un polyéthylène noir afin de minimiser l'échauffement. Si nous ne procédons pas ainsi, le cristal se sublime et se condense sous forme de petits cristaux sur les parois froides de la cuve.

L'étanchéité de cette cuve est suffisante pour permettre l'étude des solutions. C'est ainsi que nous avons spectré tous les composés aromatiques dissous dans le tétrachlorure de carbone et le benzène par exemple.

La cuve décrite ci-dessus s'emboîte dans un manchon cylindrique muni d'une résistance chauffante. La température de la cuve est contrôlée par un thermocouple cuivre - constantan.

Une autre version, moins satisfaisante, consiste à faire circuler dans ce manchon, un courant d'azote "R" ayant barboté dans de l'azote liquide.

III - 2 - Fenêtres de cuves

Les fenêtres que nous utilisons habituellement sont en quartz, car ce matériau présente une transmission acceptable dans l'infrarouge lointain. Pour des raisons de fragilité, nous lui avons quelquefois préféré les fenêtres de polyéthylène. Ce matériau présente une absorption à 140μ et lorsque nous voulons travailler dans cette région, soit $110 - 170\mu$, nous utilisons du polypropylène dont l'absorption se situe à 90μ .

Les matières plastiques ci-dessus sont commodes quant à leur utilisation comme fenêtres de cuve. Cependant de nombreuses substances organiques à l'état liquide ou solide sont solubles dans le polyéthylène [14]. Le spectre du composé organique est peu modifié lorsque nous le comparons à un spectre obtenu avec des fenêtres de quartz, mais il faut changer les fenêtres à chaque expérience.

IV – Performances de l'appareil

IV – 1 - Incertitude sur le pourcentage de transmission

Désignons par A_0 l'intensité du signal mesuré sur l'enregistreur, correspondant au spectre de référence,

par A l'intensité du signal correspondant au spectre du corps étudié,

le rapport $T = \frac{A}{A_0}$ s'appelle la transmission de l'échantillon.

L'incertitude relative sur la transmission est : $\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta A_0}{A_0}$

Les incertitudes ΔA et ΔA_0 proviennent surtout du bruit de fond de l'ensemble du système d'amplification. Il faut également signaler les défauts de reproductibilité des spectres.

L'allure générale de ces spectres est représentée par une courbe en cloche. L'incertitude relative sur la transmission ne sera donc pas constante au cours du spectre. Le point représentatif de la transmission T se situera entre deux limites que nous indiquerons par un trait parallèle à l'axe des transmissions. Sa longueur sera égale à ΔT . Généralement cette incertitude est figurée en 3 points : au début, à l'endroit du maximum et à la fin du spectre.

IV – 2 - Incertitude sur les longueurs d'onde - Résolution

Le réseau disperseur est monté en Littrow dans le spectromètre ; nous recueillons les longueurs d'onde diffractées dans l'ordre I. Elles sont données par la formule : $\lambda = 2b \sin \theta$ exprimée en microns. b représente le pas du réseau et θ l'angle de diffraction.

L'incertitude relative sur la longueur d'onde $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \cotg \theta d\theta$ s'écrit

$$(18) : \quad \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \simeq 2 \cotg \theta \frac{\Delta x}{F}$$

où $\Delta x = f_1 + f_2 + 2\epsilon$ désigne la largeur spectrale de la fente de sortie ; f_1 et f_2 sont les largeurs des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre, ϵ l'aberration transversale de sphéricité que nous négligerons. F représente la distance focale du collimateur.

$$\text{Nous prendrons en pratique : } R = 2 R' = \frac{F}{\Delta x} \operatorname{tg} \theta$$

car il n'est pas nécessaire que les bords de deux images monochromatiques de la fente d'entrée soient séparés par toute la longueur de la fente de sortie, pour que l'on distingue les radiations correspondantes.

Une seconde cause d'incertitude sur la longueur d'onde est introduite par la constante de temps τ de l'ensemble du système de détection.

Si σ désigne le temps mis par le réseau pour effectuer une rotation de 1° , l'incertitude [68] s'écrit : $\Delta\theta' = \frac{\tau}{\sigma}$ en degré.

En pratique, il faudra choisir des vitesses de rotation du réseau et des constantes de temps telles que $\Delta\theta'$ soit beaucoup plus faible que $\Delta\theta = \frac{\Delta x}{2F}$ introduit plus haut.

La résolution étant fixée, nous obtiendrons les valeurs de τ et σ en utilisant des abaques où figurent des paramètres tels que b, τ, σ, f .

Les dernières colonnes du tableau 3 indiquent les vitesses de rotation, les constantes de temps et les largeurs des fentes d'entrée et de sortie, que nous avons utilisées pour les différents domaines spectraux.

IV - 3 - Absorption du quartz

Les cuves utilisées comportent des fenêtres de quartz. Ce dernier appartient au système rhomboédrique et possède un axe de symétrie d'ordre 3. Les lames que nous avons, étaient taillées normalement à cet axe. Malheureusement le quartz présente une absorption importante à $77,6\mu$, ce qui ne nous permet pas de distinguer l'absorp-

tion des échantillons dans cette région.

Comme nous travaillons en lumière polarisée et que l'absorption du quartz se produit lorsque le champ électrique est perpendiculaire à cet axe, il est possible de s'affranchir de cette condition en utilisant des lames de quartz taillées parallèlement à l'axe.

Malheureusement si nous pouvons supprimer l'absorption à $77,6\mu$, il faut prendre des précautions quant à la biréfringence. Sur la figure 5, nous avons représenté la transmission d'une lame de quartz de 4 mm d'épaisseur dans le domaine 90 - 200 μ . Nous remarquons une absorption à 121μ (83 cm^{-1}) due à la biréfringence, lorsque le champ électrique est orienté à 45° des lignes neutres. Cette absorption disparaît lorsque le champ électrique est parallèle à l'une de ces lignes neutres. Elle se déplace évidemment avec l'épaisseur de la lame et se situe à 100μ pour une lame de 5 mm d'épaisseur.

Bien que nous orientions avec précision les deux lames formant les fenêtres de la cuve, il se produit une biréfringence accidentelle avec certains échantillons. En effet, lorsque nous taillons une lame de naphthalène parallèlement au plan (010), nous ne connaissons pas exactement l'orientation des lignes neutres pour des longueurs d'onde infrarouge lointain. Il s'introduit donc une biréfringence dans la lame et le champ électrique qui en sort n'est plus parallèle à une des lignes neutres de la lame de quartz fermant la cuve. Il apparaît dans le spectre des bandes parasites dues à la biréfringence.

Lorsque nous avons une incertitude, nous nous fixons au maximum de cette absorption et nous faisons tourner la cuve autour d'un axe normal à son plan à l'aide du dispositif décrit au paragraphe III - 2.

Suivant l'allure de l'absorption, il est possible de savoir si elle est due au quartz ou si elle appartient à l'échantillon. Dans quelques cas, nous avons été amenés à remplacer les fenêtres de quartz par des fenêtres de polyéthylène.

IV - 4 - Représentation des spectres

IV - 4 - 1 - Longueur d'onde - Nombre d'ondes

Le spectromètre permet d'obtenir la transmission d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde utilisée. Il est d'un usage courant de présenter les résultats en donnant la transmission en fonction du nombre d'ondes $\tilde{\nu}$ défini par :

$$\tilde{\nu} = \frac{10^4}{\lambda} \quad \text{où } \tilde{\nu} \text{ s'exprime en cm}^{-1} \text{ et } \lambda \text{ en microns.}$$

IV - 4 - 2 - Transmission - Coefficient d'absorption

Lorsqu'il s'agit d'un échantillon solide d'épaisseur x , nous remplaçons la transmission $T = \frac{A}{A_0}$ par le coefficient d'absorption K déduit de la loi de Beer : $\frac{T}{T_\infty} = \exp(-Kx)$.

K s'exprime en cm^{-1} et x en cm . T représente la transmission de l'échantillon à une longueur d'onde donnée et T_∞ la transmission pour une longueur d'onde infinie. Les cristaux organiques sont presque tous transparents au-delà de 700μ , aussi prenons-nous généralement $T_\infty = 100 \%$.

L'incertitude sur le coefficient d'absorption sera donnée par :

$$\frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta T_\infty}{T_\infty} = Kx \left(\frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta x}{x} \right)$$

Les incertitudes absolues peuvent avoir le signe plus ou moins.

Dans le cas le plus défavorable, nous aurons :

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{1}{Kx} \left(\frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta T_\infty}{T_\infty} \right)$$

Dans le cas des solutions, x représente l'épaisseur réelle de matière traversée par le rayonnement, elle est liée à la concentration $[c]$ par : $x = \frac{[c] \cdot e}{d}$ où e est l'épaisseur de solution traversée, rapportée à 1 cm^2 de section et, d la densité du soluté.

Remarque

L'utilisation de la loi de Beer est une approximation, car nous ne tenons pas compte des pertes par réflexion.

IV - 4 - 3 - Courbes représentatives

Les caractéristiques essentielles de l'étude infrarouge d'un échantillon seront représentées par une courbe donnant le coefficient d'absorption K en fonction du nombre d'ondes $\tilde{\nu}$. On figurera en différents points du spectre, la résolution déduite de :

$$R = \frac{\tilde{\nu}}{\Delta \tilde{\nu}} = \frac{F \operatorname{tg} \theta}{\Delta x}$$

ainsi que l'incertitude sur K , surtout aux maximums d'absorption.

Chaque courbe est la somme des six domaines spectraux et la limite de jonction de ces domaines est indiquée par un pointillé, dans les cas où un maximum d'absorption est localisé à cet endroit.

PREPARATION DES ECHANTILLONS

A - FABRICATION DES MONOCRISTAUX

L'étude de la transmission infrarouge en lumière polarisée des cristaux organiques, nécessite l'utilisation de monocristaux de taille assez importante.

Pour chaque cristal étudié, il est nécessaire de posséder trois lames taillées parallèlement aux plans cristallographiques. La surface de ces lames est $16 \times 16 \text{ mm}^2$.

A l'époque où nous avons commencé cette étude, nous ne pouvions nous procurer dans le commerce, que des monocristaux aromatiques servant dans les compteurs à scintillation. Nous avons donc jugé utile de construire des fours pour obtenir des cristaux appropriés.

Les monocristaux suivants :

- le durène, l'acide benzoïque, la résorcine, les paradichloro et parachlorobromobenzène
- le naphthalène, le 2-méthyl-naphthalène, les 2-3 et 2-6-diméthyl-naphthalène, le biphenyle, la benzophénone, l'acénaphène, le fluorène

- l'anthracène, le terphényle, le phénanthrène
- le pyrène, le chrysène
ont été fabriqués ainsi que de l'hexaméthylènetétramine.

I - Purification

Les produits commerciaux que nous avons utilisés sont de qualité "pur" ou "R.P." "pour analyse" chez Prolabo et "pur" chez Merck et Fluka. Mais les teneurs en corps étrangers sont beaucoup trop importantes pour que nous puissions utiliser ces produits directement.

La méthode de purification utilisée est variable suivant que les monocristaux sont fabriqués par fusion, étirage ou abaissement de température d'une solution saturée.

/-1- Tout d'abord, nous avons essayé de dissoudre ces produits organiques dans des solvants appropriés, miscibles ou non l'un à l'autre. Ces solvants étant organiques, dissolvent également les impuretés. Celles-ci se retrouvent dans les précipitations obtenues par addition d'un solvant miscible au précédent, mais ne dissolvant pas le produit à purifier.

Le seul procédé valable est la dissolution à chaud du produit dans un solvant approprié et la cristallisation par refroidissement ; généralement les impuretés restent en solution. Il suffit de recueillir les cristaux pour avoir un produit d'une pureté satisfaisante ; pour certains comme l'acénaphthène, il est nécessaire de faire deux, trois, voire même quatre cristallisations successives, le solvant utilisé étant le toluène.

/-2- La distillation sous vide n'a pas donné de bons résultats.

/-3- La méthode la plus valable est la suivante (figure 6).

Nous plaçons le produit à purifier dans une canne de verre pyrex fermée aux deux extrémités. Nous introduisons la partie inférieure de cette canne dans le four servant à la fabrication des monocristaux. Le corps organique chauffé à une température légèrement supérieure à celle de son point de fusion, se condense sur la partie supérieure froide de la canne de verre. Il suffit d'élever progressivement le tube pour augmenter la zone de cristallisation et contrôler la qualité du produit. Les impuretés restant en majorité dans le milieu fondu, il suffit d'arrêter assez tôt l'opération pour éviter leur vaporisation.

Une à deux opérations suffisent généralement. Dans certains cas, il est nécessaire de réaliser une fusion de zone. Pour des quantités plus importantes de produit à purifier, nous nous sommes inspirés de la méthode de Chang-Lo-Wei [62] 4 p. 65 pour l'acénaphène. Nous utilisons le réacteur et le système de chauffage de la figure 13, abstraction faite du système d'étirage. La température du bain est supérieure d'environ 2° au point de fusion.

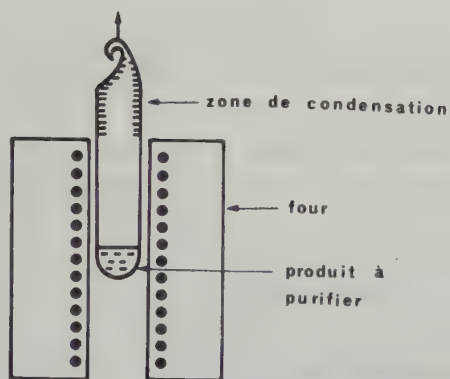


Fig. 6 : Dispositif de purification par sublimation

Il se produit une sublimation lente et le produit se recristallise sur la partie supérieure froide du réacteur. En arrêtant l'opération suffisamment tôt, on recueille un produit d'une pureté satisfaisante pour les corps tels que le naphthalène, le durène, le biphenyle. Deux ou trois opérations sont nécessaires pour l'acénaphène et l'anthracène.

1-4. Nous avons également essayé de réaliser un entraînement à

l'azote - figure 7.

Nous envoyons de l'azote "R" sous pression sur une résistance chauffante, permettant d'entraîner les vapeurs du produit à purifier. Le corps est chauffé à une température supérieure de quelques degrés à son point de fusion.

La condensation se fait dans un ballon réfrigéré. Le produit recueilli par dissolution dans un solvant, subit généralement une recristallisation. La méthode donne de bons résultats, mais elle est plus longue que la précédente.

1 - 5 - Fusion de zone (figure 8 a)

Le produit purifié par une des méthodes précédentes, est disposé dans un creuset en verre pyrex. Un entraînement vertical permet de faire passer le creuset dans un four annulaire de 2,5 cm de diamètre et de 3 cm de hauteur. La durée de passage est d'environ 6 à 12 heures pour un creuset de 5 cm de longueur. La partie centrale ob-

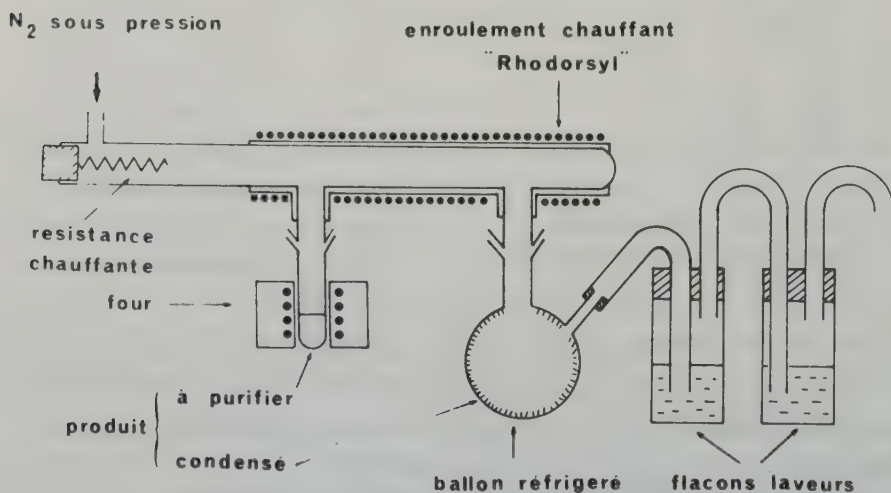


Fig. 7 : Dispositif de purification par entraînement à l'azote

tenue après cristallisation est seule utilisée pour la fabrication du monocristal (figure 8 b).

II – Fabrication des monocristaux

Il est possible de fabriquer des cristaux organiques par plusieurs méthodes, mais nous en avons expérimenté trois, qui nous ont donné pleinement satisfaction.

II – 1 - Fusion

Les corps organiques fabriqués ont des points de fusion bas, 49°C pour la benzophénone, 250°C pour le chrysène. Pour tous ceux qui ne se décomposent pas lors de la fusion, nous avons appliqué les méthodes connues de cristallisation à partir du milieu fondu.

De nombreux auteurs ont ainsi fabriqué des cristaux organiques par fusion - N.N. Spendiarov et B.S. Aleksandrov [62] 2 p. 61 par exemple (anthracène). La méthode préconisée est toujours voisine

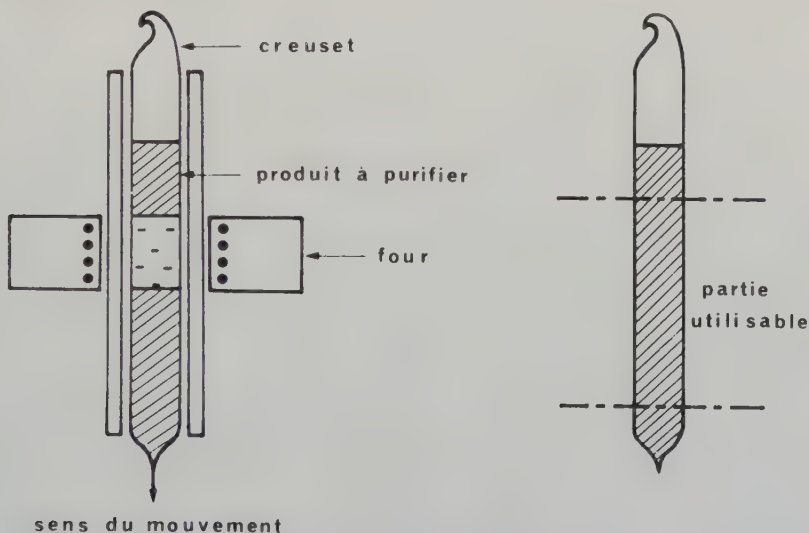


Fig. 8 : Dispositif de fusion de zone

de celle de Stockbarger [63] . Nous l'avons également reprise au laboratoire et l'appareil utilisé est schématisé figure 9.

// - 1 - 1 - Il comporte un four proprement dit à l'intérieur duquel nous disposons un écran en cuivre, afin d'uniformiser la température, un tube en verre pyrex servant de guide au creuset. Le fil résistant, RNC Super Imphy de un millimètre de diamètre servant au chauffage, est bobiné sur un tube d'alumine d'une pureté de 99 %. L'ensemble est maintenu et cimenté dans un briquetage afin d'éviter au maximum les pertes thermiques.

// - 1 - 2 - Le four inférieur est constitué d'un ruban chauffant Rhodorsyl enroulé sur un tube de verre. Un ou deux tubes en verre pyrex forment écran thermique et améliorent le gradient de température à la limite de séparation des deux fours.

// - 1 - 3 - Gradient de température

Le principe essentiel de la méthode de Stockbarger, est de créer un gradient de température aussi grand que possible à la limite de séparation des deux fours. Cela signifie que l'on essaie de passer brusquement de la température du four supérieur, à celle du four inférieur sur la plus courte distance possible. Cette condition est réalisée lorsqu'un écran thermique est disposé à la séparation des deux fours. Nous avons simplement muni le cylindre de cuivre central du four supérieur d'une ailette de refroidissement.

Les températures des deux fours sont réglées indépendamment l'une de l'autre, ce qui permet d'obtenir des gradients de température variables, ainsi que des recuits.

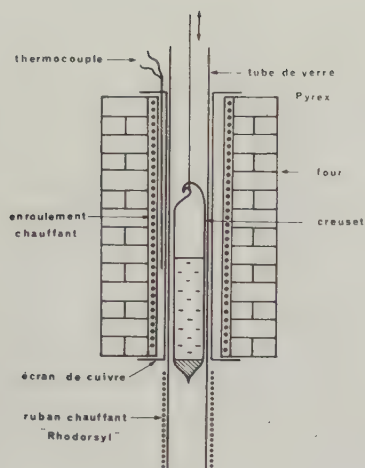


Fig. 9 : Four pour la fabrication des monocristaux par fusion

Les régulateurs fonctionnent en "tout ou rien" sans être munis de dispositifs à correction de phase. Ce sont des régulateurs Chauvin Arnoux avec une plage de température 0 - 250° C ou 0 - 400° C suivant les besoins. La sonde pyrométrique est constituée d'un couple fer - constantan à compensation de soudure froide.

Le schéma d'alimentation des fours est donné figure 10.

L'adjonction d'un bobinage supplémentaire et concentrique du premier dans la partie basse du four

supérieur, améliore la forme de la courbe d'étalonnage.

Pour les températures peu élevées comme dans le cas du naphthalène (80° C), nous avons supprimé le système de régulation du four inférieur et monté un système à courant constant. Les résultats obtenus sont aussi satisfaisants.

La figure 11 montre le repérage de la température le long de l'axe des fours. Pour tracer ces courbes, nous avons procédé comme suit. Un thermocouple cuivre - constantan, relié à un millivoltmètre potentiométrique Meci à compensation de soudure froide, est solidaire d'une tige métallique placée à l'intérieur du four. Cette tige mobile assure le centrage du thermocouple ; elle est munie d'un index. Ce dernier se déplaçant devant une règle graduée, permet de déterminer la position du thermocouple, le long de l'axe des fours. Il suffit de mesurer la force électromotrice du couple pour repérer la température intérieure des fours.

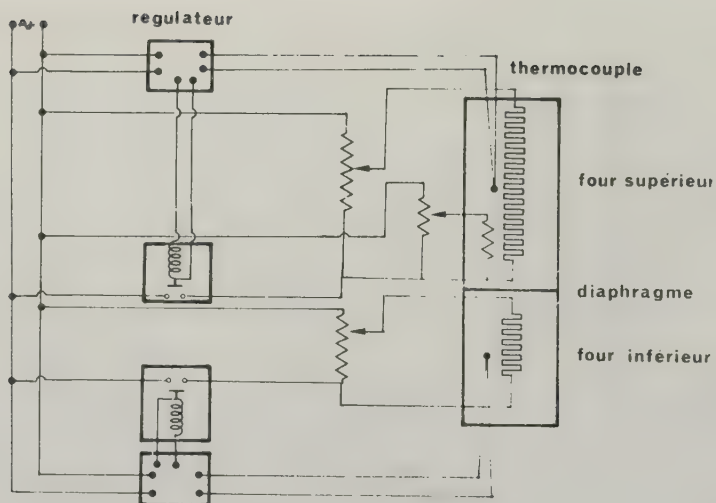


Fig. 10 : Schéma de principe de l'alimentation des fours pour la fabrication des monocristaux par fusion

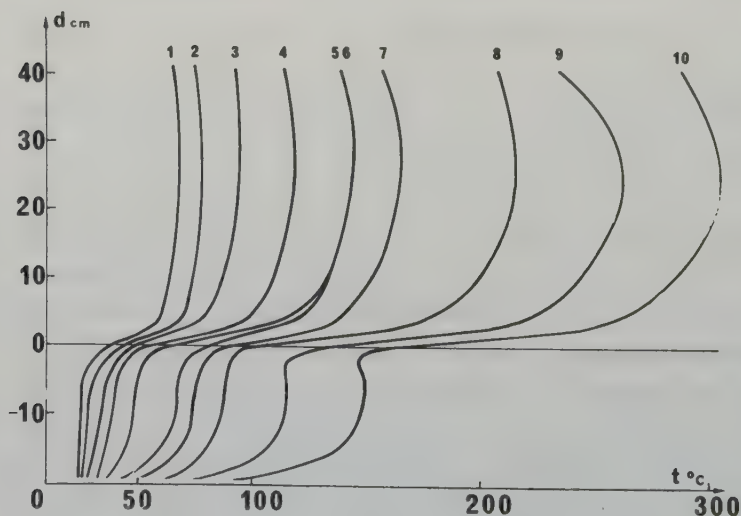


Fig. 11 : Courbes de repérage de la température le long de l'axe des fours
L'origine est prise à la limite de séparation des deux fours

Nous obtenons les courbes représentées sur la figure 11.

L'origine a été placée à la limite de séparation. Sur l'axe des ordonnées, nous comptons le déplacement positif pour le four supérieur et le déplacement négatif pour le four inférieur. Sur l'axe des abscisses, nous portons les températures. La courbe 3 donne un gradient de $7^{\circ}/\text{cm}$, au voisinage du diaphragme. La courbe 10 donne $22,2^{\circ}/\text{cm}$.

Nous pouvons modifier à volonté ce gradient comme l'indiquent les courbes 5 et 6 pour lesquelles, nous avons fait varier la température du four inférieur. Nous obtenons de beaux monocristaux de naphthalène, en utilisant les réglages correspondant à la courbe 3.

Afin d'éviter une pyrolyse, la température du four supérieur ne doit pas dépasser de beaucoup le point de fusion. La décomposition est particulièrement sensible pour l'anthracène et le chrysène et nous avons partiellement remédié à cet inconvénient en faisant le vide dans le creuset.

// - 1-4- Le mouvement du creuset est obtenu à l'aide d'un moteur à vitesse variable et à double sens de marche. Ceci permet de réaliser des vitesses de cristallisation de $1/10 \text{ mm}$ à 1 cm à l'heure.

L'inversion de marche permet de faire un recuit dans le four supérieur à une température inférieure à celle du point de fusion. Les meilleurs cristaux sont obtenus avec des vitesses de $0,5 \text{ mm}$ par heure. Leur qualité optique est contrôlée au microscope polarisant et entre nicols croisés.

Les cristaux organiques étant fragiles et se clivant facilement, il est nécessaire avant de les sortir du four d'abaisser la température très lentement. Le temps moyen est d'environ 12 heures pour refroidir un cristal de naphthalène dont le point de fusion est de 80° C .

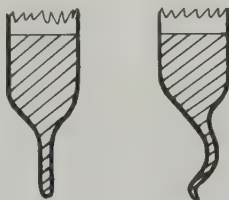
Remarquons qu'il n'est pas nécessaire d'évacuer les calo-

ries excédentaires de cristallisation dans le cas des cristaux organiques. Le dispositif précédent a l'avantage de ne transmettre aucune vibration au cristal.

Nous avons ainsi obtenu des monocristaux de tous les corps cités ci-dessus. Les plus beaux sont ceux de benzophénone, de naphthalène, de durène et d'acénaphène. Les moins bons sont ceux de chrysène.

Les premiers que nous avons réalisés ont un diamètre de 18 mm et une longueur de 50 mm. Nous avons porté le diamètre des creusets à 22 mm et moyennant une vitesse de cristallisation plus faible, nous avons obtenu de bons résultats.

La forme des creusets est importante pour la sélection des germes, au début de la cristallisation. Ainsi que l'ont indiqué Spendiarov et Aleksandrov [62] 2 p. 61, ce sont les formes ci-dessous qui donnent les meilleurs résultats.



//-1-5- Comme nous l'avons vu au paragraphe II - 1 - 3, le gradient de température que l'on peut réaliser, diminue avec la température de fusion des corps ; ceci par suite du fait que nous ne pouvons pas abaisser la température du four inférieur au-dessous de 20° C. Dans ces conditions, il est impossible d'obtenir de beaux cristaux de 2-méthyl-naphtalène dont le point de fusion est de 39° C.

Nous avons essayé d'améliorer la méthode en construisant un four dont la partie inférieure est refroidie à l'aide de deux frigatrons C.S.F. type 18/4. La courbe d'étalonnage tracée figure 12, montre que le gradient (8° C/cm) a été peu augmenté. Par contre la différence de température entre les deux fours a été considérablement

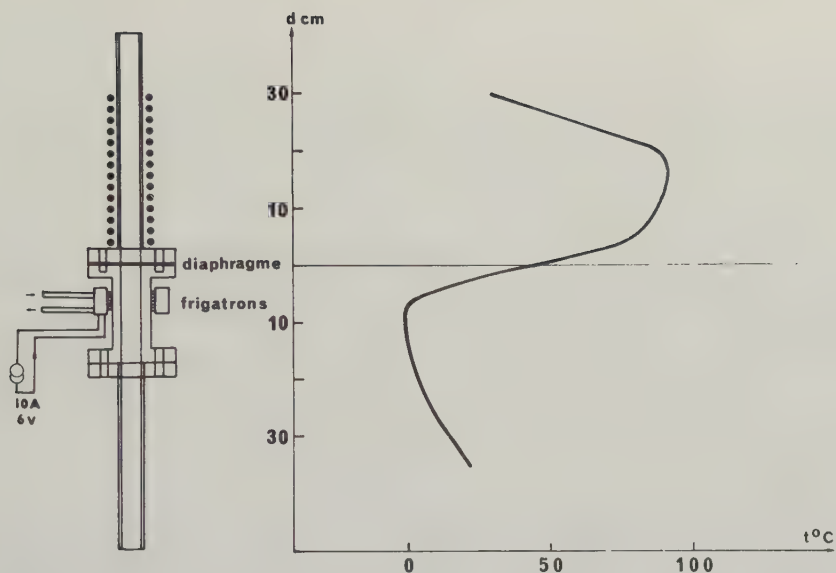


Fig. 12 : Coupe et courbe de repérage de la température le long de l'axe du four servant à la fabrication du 2-méthyl-naphtalène

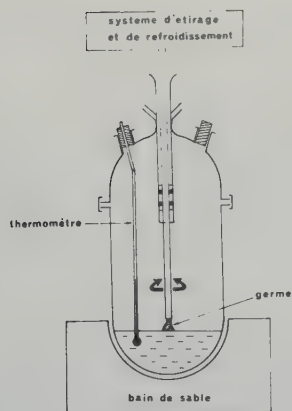


Fig. 13 : Dispositif de fabrication de monocristaux par étirage

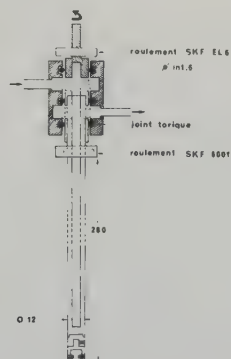


Fig. 14 : Système d'étirage et de refroidissement du cristal

augmentée puisque nous arrivons à une température de 0° C dans le four inférieur. Pour le cas du 2-méthylnaphtalène, l'écart est de l'ordre de 45° C. Cette amélioration est suffisante pour permettre la fabrication de beaux monocristaux.

La figure 12 donne également une vue en coupe de l'appareil. La partie supérieure est constituée d'un ruban chauffant "Rhodorsyl". Le diaphragme est réalisé à l'aide d'une feuille de téflon. Les frigatrons sont montés sur un bloc de cuivre assez important pour permettre l'uniformisation de la température. Le tout est calorifugé à l'aide de laine minérale S.G.P.R.

II - 2 - Etirage

Le point de fusion peu élevé de ces corps permet l'utilisation de la méthode d'étirage. La construction des appareils est simplifiée et il est permis d'utiliser le verre pyrex. Le schéma de l'appareil est indiqué figure 13.

Le réacteur est chauffé dans un bain de sable muni d'un système de régulation. La température du milieu fondu est contrôlée au 1/20 de degré par un thermomètre plongeant dans la solution.

Le système d'étirage figure 14, comprend une tige de cuivre refroidie par une circulation d'eau à sa partie supérieure. Le mouvement du cristal est alternatif et ascendant avec une vitesse variable suivant l'échantillon. L'étanchéité est réalisée à l'aide de joints toriques.

Nous avons obtenu de bons résultats avec cet appareil pour la benzophénone. Un essai pour le naphtalène a été moins fructueux et a nécessité quelques modifications. Il a fallu immerger le réacteur entier dans un bain-marie car ce produit se sublime facilement et se condense sur les parois froides.

Le cristal obtenu a un diamètre de 7 cm et comporte plusieurs parties monocristallines. La cristallisation sur un germe uni-

que au départ est plus difficile, car le naphtalène cristallise facilement sous forme de feuilles parallèles au plan (001). Ces feuilles apparaissent même dans la solution au-dessous de l'interphase cristall-composé fondu. Ce sont elles qui se sont développées pour donner un bloc comportant plusieurs monocristaux. Les parties utilisables ont des dimensions de $2 \times 2 \times 4 \text{ cm}^3$ environ. Cette difficulté se reproduit pour tous les cristaux monocliniques. Les résultats les plus remarquables s'obtiennent avec des cristaux appartenant au système orthorhombique comme la benzophénone et l'acénaphène.

L'amélioration souhaitable de cette méthode consisterait à utiliser une canne porte germe calorifugée pour éviter les condensations de naphtalène. Ensuite, il serait nécessaire pour éviter cette cristallisation en feuilles sur le germe, de disposer d'un circuit de refroidissement dont le liquide serait à température variable. Au début de la cristallisation, le liquide aurait une température voisine de celle du composé fondu. La cristallisation se ferait progressivement par refroidissement lent du liquide réfrigérant.

II - 3 - Méthode des solutions - Evaporation ou abaissement de température

Les deux méthodes précédentes ne permettent pas d'obtenir des monocristaux ayant leurs faces naturelles, ce qui ne facilite pas la taille et l'orientation des échantillons. Il serait intéressant de pouvoir obtenir ces cristaux en solution. Cette méthode est la seule utilisable pratiquement pour des cristaux comme l'acide salicylique qui ne peuvent se faire par fusion par suite d'une décomposition.

La méthode employée dérive de celle utilisée antérieurement pour le sulfate de glycolle [71]. La solution du produit à cristalliser est disposée dans un réacteur (nécessaire par suite de la volatilité des solvants utilisés), le tout est plongé dans un bain thermostatique - figure 15. La chute de température est réalisée par un moteur programmé M_1 et l'agitation du cristal par un moteur à double sens de marche M_2 . La figure 16, indique le montage électromécanique.

II - 3 - 1 - Mode opératoire

Les produits étudiés sont très solubles dans les solvants organiques utilisés. Par exemple, la benzophénone se dissout à raison de 600 g pour 100 cm³ d'acétone à 30° C. Il est nécessaire de contrôler la température au 1/20 de degré et de travailler à une température assez basse, ceci pour plusieurs raisons.

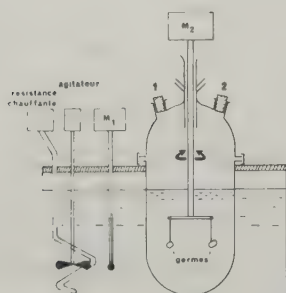


Fig. 15 : Dispositif de fabrication de monocristaux à partir de solutions

- L'abaissement de température provoque une cristallisation moins importante pour le même gradient, - l'évaporation rapide du solvant à la surface, provoque une cristallisation gênante ; il en est ainsi pour le biphenyle dissous dans l'alcool méthylique. Il y a cristallisation à la surface avec dissolution du germe dans la solution ; d'où impossibilité de faire grossir le germe. On remédie à cet inconvénient en entourant la partie supérieure du réacteur d'un ruban chauffant et en maintenant sa température à une vingtaine de

degrés au-dessus de la température du bain. La condensation est ainsi stoppée et l'évaporation pratiquement nulle,

- lorsque l'on sort le cristal du réacteur, il faut éviter le plus possible les écarts de température car ce cristal se clive très facilement. La température maximum du bain est d'environ 30° C. On ne peut laisser le cristal refroidir lentement au-dessus de la solution car les vapeurs de solvant se condensent sur le cristal et le dissolvent.

Une amélioration possible consiste à utiliser un sas de sortie. Ceci se fait facilement avec un réacteur du type utilisé. On

intercale une plaque de verre entre le couvercle et le corps du réacteur. Le cristal est isolé des vapeurs du solvant et peut être refroidi lentement. Il faut environ 24 heures pour abaisser de 28 à 20° C. la température d'un cristal de benzophénone.

Les vitesses d'agitation sont variables suivant le cristal. A.A. Chumakov [62] 2 p. 82, cite pour la benzophénone des vitesses de l'ordre de 400 tours par minute. Nous avons obtenu des résultats semblables en nous limitant à 20 tours par minute.

Nous avons constaté qu'en diminuant la vitesse de cristallisation, nous pouvions supprimer les neiges qui se forment par suite de sursaturation, sur les faces (021).

L'introduction du germe se fait à l'entrée 1 ou 2 du réacteur (figure 15). Le germe est accroché au bout d'une tige de verre à l'intérieur du réacteur afin qu'il atteigne la température du bain ; en même temps, il se dissout légèrement par suite de la condensation

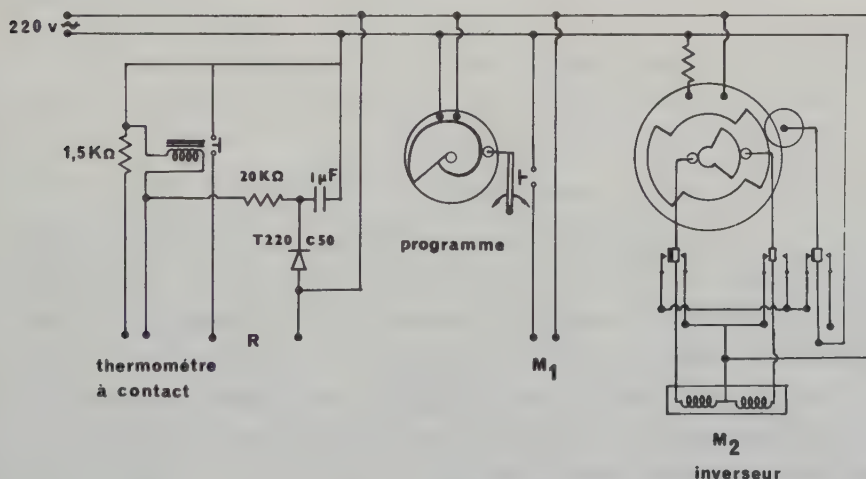


Fig. 16 : Schéma de principe du montage électromécanique commandant le dispositif de la figure 15

du solvant. Cette opération dure environ 30 minutes. Pour terminer, le germe est placé à l'extrémité de l'agitateur en verre ; un seul germe suffit, car le cristal formé remplit à lui seul l'espace disponible dans le réacteur ($\varnothing$ 100 mm).

II - 3 - 2 - Production du germe

La forme du cristal variant avec le solvant utilisé [67] , nous devons produire le germe avec le même solvant que le cristal. Généralement une évaporation plus ou moins rapide du solvant suffit pour fournir de beaux germes. La sélection se fait au microscope, car c'est d'elle que dépend la perfection du cristal.

II - 3 - 3 - Cristaux fabriqués

- Le premier réalisé fut la benzophénone.

Les monocristaux que nous avons obtenus pesaient en moyenne 50 grammes et étaient compris dans un volume de 50 cm^3 environ.

Le réacteur utilisé a une capacité de 1 litre. Remarquons que rien ne s'oppose à ce que nous puissions en obtenir d'un poids supérieur. A.A. Chumakov indique qu'il a obtenu des monocristaux de 300 cm^3 dans un récipient de $3\,000 \text{ cm}^3$ de capacité. Le solvant utilisé est l'alcool méthylique.

- Le deuxième que nous ayons obtenu est l'acénaphène.

Ce produit cristallise sous forme d'aiguilles et il semblait difficile d'obtenir des cristaux de forte section. Nous avons résolu le problème en suspendant le germe horizontalement au bout de l'agitateur. Ceci a pour effet de gêner la croissance dans le sens de la longueur, soit dans la direction $[001]$. Le cristal atteint ainsi une section rectangulaire notable dont la plus grande dimension est parallèle au plan de clivage (010).

Nous avons obtenu couramment des cristaux de $1 \times 3 \times 7 \text{ cm}^3$ et de $3 \times 9 \times 15 \text{ cm}^3$, dans un récipient plus grand. Nous observons toujours une partie centrale neigeuse le long du cristal. Ceci est dû

au fait que la vitesse de croissance suivant cette direction est très grande comparativement aux autres directions et le cristal n'est pas homogène. Le solvant utilisé est le toluène.

- Pour le biphényle et le naphthalène, le problème se complique davantage car ces cristaux cristallisent sous forme de lamelles parallèles au plan de clivage (001). Il est pratiquement impossible d'obtenir des cristaux parfaits en suspendant une de ces plaquettes à l'agitateur. Le meilleur résultat est obtenu en disposant une plaquette parallèle à la face (001) au fond du récipient et en laissant cristalliser lentement. Les cristaux produits ont une dimension et une épaisseur notables, environ $6 \times 6 \times 2 \text{ cm}^3$.

Pour le biphényle, les germes sont obtenus en laissant évaporer rapidement une solution saturée, ce qui provoque une cristallisation en surface. Il suffit de prélever des lamelles monocristallines homogènes du point de vue optique. Les germes ont une dimension de $2 \times 2 \times 0,01 \text{ cm}^3$.

Comme solvants, nous avons utilisé l'alcool méthylique, éthylique, l'hexane normal et le cyclohexane qui a donné les meilleurs résultats. Les vitesses d'agitation sont de l'ordre de 20 tours par minute et on n'observe pas de sursaturation.

- Nous avons appliqué cette méthode de fabrication aux cristaux se décomposant par fusion, par exemple aux acides salicylique et oxalique.

- Nous avons également obtenu de beaux cristaux d'hexaméthylènetétramine en solution aqueuse. Ce produit cristallise facilement sous forme de dodécaèdres rhomboïdaux du système cubique.

L'hexaméthylènetétramine présente la particularité de mieux se dissoudre à froid qu'à chaud. L'évaporation lente du solvant est souhaitable, bien qu'elle présente l'inconvénient de la cristallisation en surface. Il est donc nécessaire de prendre les précautions d'usage. Il faut élever la température du bain au lieu de l'abaisser comme dans la majorité des cas.

III - Conclusion

La remarque que nous pouvons faire est tout à fait générale et a été vérifiée dans de nombreux cas ; les cristaux sont d'autant plus faciles à fabriquer que leur symétrie est plus élevée. La benzophénone et l'acénaphène appartenant au système orthorhombique, s'obtiennent plus facilement que le naphthalène, le biphenyle ou l'anthracène qui font partie du système monoclinique.

Le tableau 4, indique le mode de fabrication préférentiel des cristaux que nous avons fabriqués.

Benzophénone	en solution	par fusion	par étirage
Naphtalène	par fusion	par étirage	en solution
Durène	par fusion	par étirage	en solution
Biphényle	par fusion	par étirage	en solution
Acénaphène	en solution	par fusion	par étirage
Anthracène	par fusion		
Phénanthrène	par fusion		
Acide benzoïque	par fusion	en solution	
Terphényle	par fusion	par étirage	en solution
2-méthylnaphtalène	par fusion		
2-3-et 2-6-diméthyl-naphtalène	par fusion	par étirage	en solution
Paradichlorobenzène	par fusion	par étirage	
Parachlorobromobenzène	par fusion	par étirage	
Pyrène	en solution	par fusion	
Chrysène	par fusion		

Tableau 4

Mode préférentiel de fabrication des monocristaux aromatiques étudiés

On peut dire que la meilleure méthode de fabrication est la fusion. Ensuite viennent la cristallisation à partir de la solution et l'étirage. Chaque technique présente des avantages particuliers.

La fusion en tubes scellés permet d'avoir rapidement de gros monocristaux. Un cristal de 22 mm de diamètre et de 70 mm de longueur est obtenu en une semaine, alors que par évaporation d'une solution, il faut environ trois semaines.

La cristallisation à partir d'une solution présente le grand avantage de disposer de faces naturelles du cristal.

La méthode d'étirage est aussi rapide que la méthode par fusion et permet d'obtenir des cristaux 5 à 10 fois plus gros.

B – TAILLE ET ORIENTATION DES MONOCRISTAUX

I – Démoulage des cristaux

Les monocristaux bruts obtenus par fusion sont contenus dans des creusets de verre pyrex ; ces cristaux sont donc fragiles et se clivent facilement, il faut prendre quelques précautions pour les démouler.

- Une méthode consiste à couper les deux extrémités du creuset en A_1 et A_2 (figure 17), à l'aide d'une scie à disque diamanté tournant à 6 500 tours/minute (Meyer et Burger type TS/3).

Dans quelques cas assez rares, où le tube de pyrex est parfaitement cylindrique, une simple pression dirigée le long de l'axe du creuset en A_1 ou A_2 , suffit à faire sortir le monocristal. Ceci se produit également chaque fois que le cristal obtenu n'a pas un degré de pureté suffisant. En effet, les impuretés transportées par la fusion de zone se répartissent en zone annulaire entre le cristal et le

pyrex. Comme en général, elles ne sont pas organisées, mais à l'état d'agrégats, elles constituent une enveloppe mince friable qui facilite l'extraction.

- Dans les cas moins favorables, où le cristal ne peut être extrait par simple pression, il est nécessaire d'effectuer deux coupes diamétralement opposées, parallèles à l'axe du creuset suivant $B_1 B_2$ (figure 17).



Fig. 17 : Coupes $A_1 A_2$ et $B_1 B_2$ pour le démoulage des monocristaux obtenus dans des creusets en verre pyrex

On obtient alors le monocristal. Malheureusement le liquide lubrifiant et réfrigérant utilisé sur la scie diamantée est de l'huile moteur qui dissout les corps organiques étudiés. Le temps de coupe $B_1 B_2$ de l'ordre de 10 minutes pour un creuset d'environ 10 cm de longueur, suffit à provoquer la dissolution d'une partie du cristal. Pour remédier à cet inconvénient, il convient de ne pas opérer la coupe $B_1 B_2$ sur toute sa profondeur et de laisser un dixième de millimètre d'épaisseur de verre. Il suffit alors d'écarter

les deux lèvres de la coupure avec un tournevis pour casser le reste du verre. Malgré cette précaution, l'huile souille le cristal. Lors des coupes $A_1 A_2$ parfois il y a même diffusion d'huile à l'intérieur du cristal.

Une méthode plus longue consiste à prendre le creuset coupé en $A_1 A_2$ et à le disposer dans un réfrigérateur, après l'avoir soigneusement calorifugé. Le refroidissement du cristal s'effectue en 6 heures environ, dans le cas où la température initiale est de 20°C et la température finale de -18°C .

Lors de l'abaissement de température, la contraction du cristal entraîne sa séparation de la paroi en verre. Le démoulage s'effectue très facilement, mais il faut prendre soin de ramener lentement le cristal à la température ambiante.

Les cristaux monocliniques supportent le choc thermique beaucoup mieux que les cristaux orthorhombiques.

II – Taille des cristaux

Les lingots obtenus précédemment se découpent à la demande à l'aide d'une scie à fil Authier Bernard (licence C.N.R.S.) que nous avons dû modifier profondément. Un fil de tungstène recuit (0,1 mm de $\varnothing$) imbibé d'une suspension d'émeri passe sur le cristal et l'abrasion donne une coupe de qualité médiocre. Les cristaux organiques sont mous et l'émeri s'incruste dans le cristal.

Un meilleur résultat est obtenu en humectant le fil de tungstène à l'aide d'un solvant organique approprié (benzène, trichloréthylène, alcool, etc...). Ce liquide dissout le cristal et la coupe présente une planéité plus grande.

III – Orientation des cristaux

L'orientation des cristaux se fait au microscope polarisant. Pour réaliser une étude en lumière polarisée, nous avons besoin de lames taillées parallèlement aux plans principaux de l'ellipsoïde des indices, ou plus généralement parallèles aux plans de la maille élémentaire.

La majorité des cristaux étudiés cristallisent dans le système monoclinique et possèdent un plan de clivage parallèle au plan (001). De plus, le plan optique est très souvent le plan (010), ce qui fait qu'il est très facile de repérer la direction de l'axe binaire dans une lame (001). En effet, la trace du plan optique en lumière

monochromatique convergente est perpendiculaire à cet axe. Nous obtenons ensuite sans difficulté, des lames (100) et (010).

La scie à fil possède une tête goniométrique qui permet d'effectuer toutes les coupes avec une précision suffisante (1°).

Pour les cristaux ne possédant pas de plan de clivage, il faut tailler toute une série de lames afin d'identifier, le plan ou les axes optiques qui peuvent servir de repère. Mais il est généralement plus simple d'orienter le cristal à l'aide d'un diagramme de Laue. L'axe de symétrie binaire est aussi un axe de l'ellipsoïde des indices. Pour les cristaux orthorhombiques, les axes de l'ellipsoïde des indices, les axes binaires et les axes de la maille élémentaire, sont parallèles.

La détermination des axes binaires se fait comme pour les cristaux monocliniques. Ensuite, pour les différencier, il est quelquefois nécessaire de déterminer les paramètres a , b et c , à l'aide d'un cliché de Rayons X, genre cristal tournant.

IV - Polissage des cristaux

Les cristaux organiques sont mous et on les amincit facilement en les frottant sur du papier émeri de gradation de plus en plus fine. Le poli obtenu est suffisant pour l'étude infrarouge.

L'épaisseur des lames varie avec le domaine spectral utilisé. Elle est de l'ordre de 0,1 mm au voisinage de 100 cm^{-1} et de 1 à 5 mm pour des nombres d'ondes voisins de 15 cm^{-1} . Le maximum utilisé est de 10 mm pour des monocristaux de paradichlorobenzène peu absorbant dans l'infrarouge lointain.

APPLICATION DE LA THEORIE DES GROUPES

MODES DE RESEAU DES CRISTAUX MOLECULAIRES

A - DENOMBREMENT ET CLASSEMENT DES VIBRATIONS EXTERNES

I - Introduction

En première approximation, nous pouvons séparer les vibrations des cristaux aromatiques en deux types à individualité très marquée. Les vibrations "internes" faisant intervenir des mouvements de déformation des molécules, ce sont les variations relatives des distances et des angles entre atomes d'une même molécule qui sont considérées. Les fréquences correspondant à ces vibrations sont élevées et ont pour limite inférieure 100 cm^{-1} environ.

Les vibrations "externes" font intervenir des mouvements d'ensemble des molécules, supposées rigides, les unes par rapport aux autres. Leur fréquence est généralement basse et se situe au-dessous de 100 cm^{-1} .

Cette classification semble justifiée par le fait que :

- les fréquences internes se retrouvent quel que soit l'état du corps (solide, liquide ou gazeux),
- les fréquences externes ne s'observent qu'à l'état solide,

- les molécules aromatiques ont une individualité marquée et les forces intermoléculaires sont faibles. Les cristaux ont un point de fusion bas, sont mous, se subliment facilement et sont solubles dans des solvants organiques non polaires.

Les cristaux moléculaires que nous considérons peuvent être assimilés à des réseaux de points homologues. Il suffit pour cela de réduire les molécules en leur centre de gravité. Cette approximation est valable dans la mesure où la longueur d'onde du rayonnement incident est grande devant les distances interatomiques. Nous pouvons citer l'exemple de la chaîne linéaire d'atomes le long de laquelle se propagent des ondes en très grand nombre dont les longueurs d'onde sont comprises entre λ infini et $\lambda = 2d$ (où d correspond à la distance séparant deux atomes consécutifs). Les paramètres des mailles élémentaires n'excèdent pas $d = 20 \text{ \AA}$ dans les cristaux aromatiques étudiés ici et les longueurs d'onde du rayonnement infrarouge sont comprises entre $50 \cdot 10^4$ et $700 \cdot 10^4 \text{ \AA}$.

Le vecteur d'onde $k = \frac{1}{\lambda}$ est donc très voisin de l'origine et à la limite, nous aurons autant de points sur l'axe $k = 0$ du diagramme de dispersion qu'il y a de degrés de liberté attribués aux atomes de la maille élémentaire.

Si nous avons N points dans la maille élémentaire, répartis en Z molécules à n atomes, la courbe possède $3Zn$ branches. Parmi celles-ci, il convient de distinguer les 3 branches acoustiques dont la fréquence est nulle pour $k = 0$ et qui correspondent à une translation pure de la maille élémentaire. Les $3(Zn - 1)$ autres branches de la courbe sont appelées branches optiques et n'ont pas une fréquence nulle à la limite $k = 0$.

Il est alors possible d'observer ces fréquences par interaction des ondes élastiques avec le rayonnement infrarouge suivant le processus à un phonon.

Les points les plus intéressants de la courbe de disper-

sion pour $k = 0$, sont ceux correspondant aux $6Z - 3$ branches dues aux vibrations externes, dont la fréquence n'est pas nulle.

Pour classer ces vibrations, nous pouvons utiliser les résultats de l'application de la théorie des groupes aux cristaux.

Nous connaissons le groupe de symétrie infini auquel appartient le cristal, c'est un des 230 groupes de Schönflies. Brester a montré que l'on peut déduire et classer les vibrations propres du cristal à partir du groupe fini isomorphe qui appartient à l'un des 32 groupes finis. Le dénombrement et la classification se font à partir des tableaux dressés par Brester et reproduits dans l'ouvrage de J.P. Mathieu [42] .

II - Choix de la cellule unitaire

La description d'un cristal peut se faire en considérant une cellule unitaire dont la répétition parallèlement à elle-même suivant les 3 axes qui servent à la définir, permet de reconstituer tout le cristal.

II - 1 - Réseau

Si nous considérons un réseau, nous pouvons toujours choisir une cellule unitaire dont les axes sont parallèles aux axes cristallographiques. Cependant cette cellule n'est pas toujours la plus petite possible. Mais si les axes de la cellule unitaire coïncident avec les translations primitives du réseau, elle est toujours de la plus petite dimension possible et ne contient qu'un atome. Dans ce cas, il n'y a pas de mode de vibration de type optique.

II - 2 - Cristal

Un cristal est formé par la répétition tridimensionnelle d'un motif élémentaire. La description de la structure nécessite la connaissance du motif et celle du réseau correspondant. Chaque point particulier de la structure se situe aux noeuds d'un réseau et l'ensemble du cristal est considéré comme un assemblage de réseaux s'in-

terpénétrant.

On peut voir facilement que la cellule unitaire de la plus petite dimension possible contient autant de points, atomes ou molécules, qu'il y a de réseaux s'interpénétrant dans la structure. Ces points sont considérés comme les points non équivalents de cette dernière, car il n'est pas possible d'en atteindre un à partir de l'autre en effectuant les translations primitives des réseaux.

S'il y a N points non équivalents dans la cellule de la structure, nous obtenons les $3N - 3$ oscillations de type optique de Born. Les 3 degrés de liberté retranchés ici correspondent aux 3 translations pures du cristal. Pour classer ces $3N - 3$ oscillations optiques en oscillations "internes" et "externes", nous pouvons diviser les N points non équivalents de la cellule unitaire en Z groupes comportant n éléments tels que les forces agissant entre ces groupes soient faibles comparativement à celles qui s'exercent entre les éléments d'un des groupes Z [5]. Ainsi les oscillations faisant intervenir les mouvements individuels des éléments d'un groupe Z sont en général de haute fréquence par suite de la valeur élevée des constantes de force et correspondent aux "oscillations internes" définies plus haut. D'après la classification de Born, elles sont au nombre de $(3n - 6) Z$.

Les oscillations consécutives au mouvement de l'ensemble des éléments d'un groupe Z sont de fréquence plus basse et nous les avons appelées "oscillations externes". Leur nombre est de $6Z - 3$, qui se subdivise en deux classes : $3Z$ oscillations du type rotation et $3Z - 3$ oscillations du type translation.

La classification précédente est fort utile dans le cas des cristaux moléculaires, tels que ceux appartenant à la série des aromatiques (naphtalène, durène, etc...). Le groupe Z est constitué par la molécule de naphtalène elle-même et possède une individualité très marquée. Cette molécule Z est dans un champ de force faible du type Van-der-Waals ; il est donc permis de considérer les mouvements

de ce groupe à l'intérieur de la maille élémentaire.

III – Application de la théorie des groupes

III – 1 - Définitions

Nous nous intéressons au groupe constitué par les N points non équivalents contenus dans la cellule unitaire. Cette cellule est constituée en prenant pour côtés les translations primitives du réseau ou de la structure suivant le cas. Pour effectuer le dénombrement des vibrations externes, nous devons considérer le groupe formé par les Z sous-groupes à n éléments contenus dans le groupe initial N. En pratique, cela correspond à assimiler la molécule Z à un point, par réduction de tous ses n éléments en son centre de gravité.

III – 2 - Propriété

Nous rappelons ici la relation importante :

$$n_i = \frac{1}{H} \sum_j h_j \chi_i(R) \chi_j'(R) \quad (1)$$

donnant le nombre n_i de fois qu'une représentation irréductible Γ_i particulière est contenue dans une autre représentation Γ si les caractères de groupe sont connus dans ces deux représentations. $\chi_i(R)$ et $\chi_j'(R)$ désignent respectivement les caractères de l'opération de groupe R dans les représentations Γ_i et Γ . H est l'ordre du groupe et h_j le nombre d'opérations de groupe de la jème classe. La sommation est étendue à toutes les classes j.

III – 3 - Caractères

III – 3 - 1 - Caractère $\chi_j'(R)$ de la représentation Γ

Dans la description d'un groupe de N points non équivalents à l'aide d'un système de coordonnées cartésiennes exprimant les 3 N degrés possibles de liberté, nous remarquons que la somme des éléments diagonaux est un invariant [59]. L'expression de cette somme dans un

cas simple permet de trouver les caractères de la représentation.

Les seules opérations de recouvrement que nous rencontrons au cours de notre étude sont :

- une rotation d'angle φ autour d'un axe oz,
- une réflexion dans un plan,
- une rotation réflexion,
- une inversion.

Soient x', y', z' les coordonnées d'un point de l'espace ayant subi une rotation d'angle φ autour de oz. La position initiale est définie par x, y, z et les relations liant les coordonnées du point avant et après la rotation sont :

$$\begin{aligned}x' &= x \cos \varphi + y \sin \varphi \\y' &= -x \sin \varphi + y \cos \varphi \\z' &= z\end{aligned}$$

La trace de la matrice rotation $R(\varphi)$ est $1 + 2 \cos \varphi$. Comme seuls les points invariants $\omega(R)$ dans la rotation $R(\varphi)$ contribuent au caractère, nous avons :

$$\chi'(R) = \omega(R) (1 + 2 \cos \varphi) \quad (2)$$

Cas particuliers

- Une rotation réflexion $S(\varphi)$ a un caractère

$$\chi'(S) = \omega(S) (-1 + 2 \cos \varphi)$$

puisque z se transforme en $-z$ dans la réflexion.

- Une inversion correspond à une rotation $R(\varphi)$ d'angle $\varphi = \pi$ suivie d'une réflexion. Le caractère est :

$$\chi'(I) = \omega(I) (-1 - 2) = -3 \omega(I).$$

III - 3.2 - Caractères des vibrations externes

Le dénombrement et le classement des vibrations externes peuvent se faire dans la mesure où nous connaissons le caractère de la représentation d'une translation et d'une rotation, puisque les $6Z - 3$ vibrations externes se répartissent en $3Z$ rotations et $3Z - 3$ translations.

- Caractère des translations

Supposons que les Z molécules de la maille soient soumises à une translation de type acoustique (Z représente le nombre de groupes obtenus en divisant les N points non équivalents de la cellule unitaire par n , qui représente le nombre d'éléments contenus dans les molécules Z). Le déplacement d'ensemble de ces Z molécules parallèlement à elles-mêmes est, du point de vue mécanique, analogue au déplacement de la résultante de ces Z déplacements élémentaires, appliquée au centre de gravité de la maille.

La translation se comporte comme un vecteur et le système peut être décrit à l'aide de trois coordonnées. Le changement de ces coordonnées dans une rotation donne encore comme somme des éléments diagonaux $\pm 1 + 2 \cos \varphi$. Le groupe des Z éléments est réduit à un point, soit le centre de gravité et, comme ce point se meut suivant une translation, il est considéré comme invariant dans une rotation. Donc $\omega(T)$ est égal à l'unité.

Le caractère d'une translation de mode acoustique s'écrit :

$$\chi'(T) = \omega(T) (\pm 1 + 2 \cos \varphi) = \pm 1 + 2 \cos \varphi \quad (3)$$

Supposons maintenant que les Z molécules soient soumises à des translations de mode optique. Chaque molécule Z supposée rigide possède 3 degrés de liberté de translation et la description du système peut se faire à l'aide de 3 Z coordonnées cartésiennes. Dans une rotation $R\varphi$, la trace de la matrice transformation est encore :

$$\pm 1 + 2 \cos \varphi.$$

Si $\omega(T')$ représente le nombre de groupes invariants parmi les 3 Z mouvements possibles de translation, le caractère est

donné par la relation : $\chi_1'(T') = \omega(T') (\pm 1 + 2 \cos \varphi)$. Mais comme nous souhaitons connaître le caractère des translations de type optique, il convient de retrancher les translations de type acoustique. Les 3 Z coordonnées comprennent les 3 translations de type acoustique. Ce caractère est donné par la relation suivante:

$$\chi'_{(T')} = [\omega(T') - 1] \left[\pm 1 + 2 \cos \varphi \right] \quad (4)$$

- Caractère des rotations

Nous supposons que les molécules Z tournent dans leur ensemble autour d'axes orthogonaux. Le vecteur choisi [3] pour traduire cette rotation est le vecteur moment cinétique dont les composantes se transforment de telle manière que la somme des éléments diagonaux de la matrice de transformation soit égale à $1 \pm 2 \cos \varphi$, signe + pour une rotation simple R (φ) et signe - pour une rotation réflexion S (φ).

La rotation pure d'une molécule Z réduite à son centre de gravité n'a pas de sens. Dans ce cas, nous ne pouvons ni attribuer de degré de liberté de rotation à un point, ni faire de représentation du vecteur moment cinétique.

Par contre, si nous considérons les molécules d'un groupe, nous pouvons leur attribuer 3 degrés de liberté de rotation chacune et obtenir une représentation du groupe à l'aide de 3 Z composantes du vecteur moment cinétique. Puisqu'il s'agit de rotation, la trace de la matrice de la représentation s'écrit : $1 \pm 2 \cos \varphi$; si $\omega(R')$ désigne le nombre de groupes ou molécules qui restent invariants dans la transformation, le caractère est donné par la relation :

$$\chi'_{(R')} = \omega(R') (1 \pm 2 \cos \varphi) \quad (5)$$

III - 3 - 3 - Caractères $\chi(R)$ de l'opération de groupe R dans la représentation irréductible Γ_i

En appliquant la théorie des groupes, nous raisonnons sur le groupe de symétrie fini isomorphe du groupe de symétrie infini auquel appartient le cristal. Le dénombrement des éléments de symétrie du groupe permet de les répartir en un certain nombre de classes. Le nombre des représentations irréductibles de ce groupe est égal au nombre de classes. Les tableaux reproduits dans la littérature [42] donnent

aisément les caractères correspondants.

III - 4 - Dénombrement et classement des vibrations

La formule (1) nous permet de connaître le nombre et la classe des vibrations externes dans un cristal.

$$n_i = \frac{1}{H} \sum_j h_j \chi_i(R) \chi_j'(R)$$

Nous connaissons $\chi_i(R)$, $\chi_j'(R)$ et h_j le nombre d'opérations de groupe de la jème classe. La sommation porte sur toutes les classes.

IV - Règles de sélection

IV - 1 - Infrarouge

Chaque mode normal d'oscillation, à savoir la translation et la rotation, appartient à une représentation irréductible du groupe des opérations de symétrie du cristal. Le mode considéré est actif ou inactif en absorption infrarouge selon qu'il produit ou non une variation du moment dipolaire de la maille [6] .

La variation de moment dipolaire sera considérée comme un vecteur et Wigner a montré que cette condition peut se représenter symboliquement par l'expression $\sum_R (\pm 1 + 2 \cos \varphi_R) \chi_i(R)$, qui suivant qu'elle est différente de zéro ou nulle, permet l'absorption infrarouge ou non. $(\pm 1 + 2 \cos \varphi_R)$ est le caractère de l'opération R dans la représentation définie par les composantes du vecteur, $\chi_i(R)$ est le caractère de la représentation irréductible Γ_i à laquelle appartient le mode d'oscillation. La sommation est étendue à toutes les opérations du groupe. Nous remarquons que le caractère $(\pm 1 + 2 \cos \varphi_R)$ définissant le moment dipolaire est le même que le caractère d'une translation.

Si M_x , M_y , M_z sont les composantes de la partie variable du moment dipolaire de la maille, nous pouvons dire que ces composantes se transforment comme les coordonnées normales dans la représentation

à laquelle appartient le mode vibratoire considéré.

IV - 2 - Raman

Un mode est actif ou inactif en diffusion Raman selon qu'il produit ou non une variation de la polarisabilité optique de la maille. Cela se traduit par la condition suivante.

Si $\sum_R \chi'_{(R)} \chi_{i(R)} = 0$, le mode est inactif. Si cette quantité n'est pas nulle, le mode est actif. $\chi'_{(R)}$ est le caractère de l'opération R dans la représentation définie par les composantes du tenseur de polarisabilité. $\chi_{i(R)}$ est le caractère de la représentation irréductible Γ_i à laquelle appartient la coordonnée normale. La sommation se fait sur toutes les opérations du groupe.

On démontre [6] que le caractère $\chi'_{(R)}$ a pour expression $\chi'_{(R)} = 2 \cos \varphi_R (\pm 1 + 2 \cos \varphi_R)$ soit :

$$\sum_R \chi'_{(R)} \chi_{i(R)} = \sum_R 2 \cos \varphi_R (\pm 1 + 2 \cos \varphi_R) \chi_{i(R)}$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} = 0 & \text{(inactif)} \\ \neq 0 & \text{(actif)} \end{array} \right.$$

B - CAS DES CRISTAUX AROMATIQUES

I - Système monoclinique

I - 1 - Groupe de symétrie fini C_{2h}

I - 1 - 1 - La maille élémentaire contient deux molécules non équivalentes

Les cristaux comme le naphthalène (figure 18), le biphenyle et l'anthracène cristallisent dans le système monoclinique et possèdent le groupe de symétrie infini C_{2h}^5 . La cellule unitaire dont les axes de base sont parallèles aux axes cristallographiques contient 2 molécules non équivalentes puisqu'elles se déduisent l'une de l'autre par

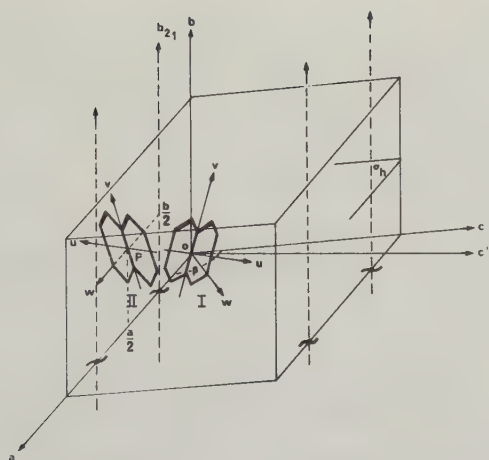


Fig. 18 : Représentation schématique de la maille élémentaire du naphthalène. Nous n'avons représenté que les deux molécules (I et II) non équivalentes de la maille

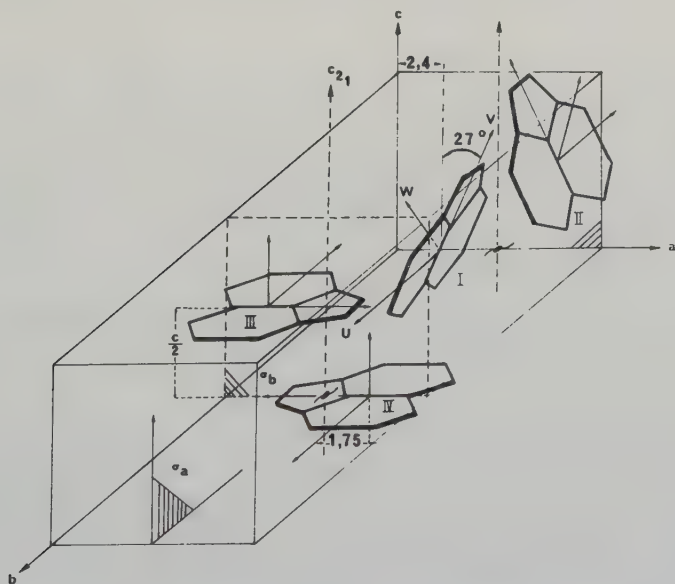


Fig. 19 : Représentation schématique de la maille élémentaire d'acenaphthène. La maille comporte quatre molécules non équivalentes groupées par paires

une symétrie binaire et un glissement $\frac{\vec{b}}{2}$. Le modèle équivalent du cristal peut s'obtenir en considérant le groupe de symétrie fini C_{2h} isomorphe du groupe de symétrie infini C_{2h}^5 .

Les opérations du groupe sont :

- l'identité E,
- la rotation autour d'un axe binaire hélicoïdal b_{21} permettant de passer de la molécule I à la molécule II et noté C_2 (y) dans le tableau 5,
- l'inversion i localisée au centre des molécules I et II,
- la réflexion σ_h avec glissement $\frac{\vec{a}}{2}$ permettant de déduire II de I.

L'ordre H du groupe est 4. Les axes $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$, sont parallèles aux axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

Les rappels précédents de l'application de la théorie des groupes aux cristaux permettent d'établir la table des caractères suivante (Tableau 5).

Dans la colonne I de la table des caractères du groupe C_{2h} , nous avons désigné les représentations par a_g , a_u , b_g , b_u . Ce sont, au lieu de Γ_i , les notations proposées par Mulliken d'un emploi plus courant. Les lettres minuscules (a, b, etc...) désignent des modes de réseau, alors que les majuscules (A, B, etc...) sont réservées aux vibrations internes.

1) Toutes les représentations unidimensionnelles sont désignées par A ou B, les représentations à 2 dimensions par E et celles à 3 par T ou F.

2) Les représentations unidimensionnelles symétriques par rapport à une rotation $2\pi/n$ autour de l'axe principal C_n , sont désignées par A.

$[X(C_n) = 1]$ alors que celles qui sont antisymétriques

$[X(C_n) = -1]$ sont désignées par B.

3) Dans les groupes possédant un centre d'inversion,

- l'indice g (gerade) est attribué aux symboles des représentations symétriques par rapport à l'inversion,

I	II				III Vibrations externes			IV	
C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	T	T'	R'	IR	R
a_g	1	1	1	1	0	0	3	I	A
b_g	1	-1	1	-1	0	0	3	I	A
a_u	1	1	-1	-1	1	2	0	Mz	I
b_u	1	-1	-1	1	2	1	0	Ma	I
$\omega(T')$	2	0	2	0					
$\omega(R')$	2	0	2	0					
$h_j X' (T)$	3	-1	-3	1					
$h_j X' (T')$	3	1	-3	-1					
$h_j X' (R')$	6	0	6	0					
$2 \cos \varphi (\pm 1 + 2 \cos \varphi)$	6	2	6	2					

Tableau 5

Table des caractères du groupe de symétrie infini C_{2h}^5 , isomorphe de C_{2h} ,
avec deux molécules par maille

I	II				III Vibrations externes			IV	
C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	T	T'	R'	IR	R
a_g	1	1	1	1	0	3	3	I	A
b_g	1	-1	1	-1	0	3	3	I	A
a_u	1	1	-1	-1	1	2	3	Mz	I
b_u	1	-1	-1	1	2	1	3	Ma	I
$\omega(T')$	4	0	0	0					
$\omega(R')$	4	0	0	0					
$h_j X' (T)$	3	-1	-3	1					
$h_j X' (T')$	9	1	3	-1					
$h_j X' (R')$	12	0	0	0					
$2 \cos \varphi (\pm 1 + 2 \cos \varphi)$	6	2	6	2					

Tableau 6

Table des caractères du groupe de symétrie infini C_{2h}^5 , isomorphe de C_{2h} ,
avec quatre molécules par maille

- l'indice u (ungerade) à ceux qui sont antisymétriques par rapport à l'inversion.

4) Les indices 1 et 2 attribués à A et B désignent respectivement les représentations qui sont symétriques et antisymétriques par rapport à un axe C_2 normal à l'axe principal ou, si un tel axe C_2 n'existe pas, par rapport à un plan vertical de symétrie.

La partie II du tableau est consacrée au caractère $\chi_i(R)$ dans la représentation Γ_i du groupe fini C_{2h} . Chaque colonne correspond à une classe du groupe. Dans la partie III, nous avons indiqué le nombre de translations T, de vibrations translationnelles T' et rotationnelles R' correspondant aux diverses représentations irréductibles Γ_i . La partie IV indique l'activité, en absorption infrarouge et en diffusion Raman des modes de vibrations externes dans les différentes représentations irréductibles du groupe. On indique également qu'elle est la composante de la partie variable non nulle du moment dipolaire $\vec{M}$ dans le mode considéré. A signifie que la vibration est active, I qu'elle est inactive. La partie inférieure du tableau est consacrée au dénombrement des points invariants $\omega(R)$ dans l'opération de symétrie R correspondante et au caractère $\chi'(R)$ des modes externes d'oscillation.

Remarque

Les vibrations de translation sont actives en absorption infrarouge et les vibrations de rotation (librations) sont actives en Raman. Il s'agit d'un cas particulier.

La maille élémentaire contient deux molécules. Le centre d'inversion localisé sur les molécules est une opération de recouvrement de la structure. Toutes les oscillations de réseau du type translation sont donc inactives en Raman. Quelquefois un certain nombre d'entre elles sont inactives en infrarouge. Cette condition est connue sous le nom de règle d'exclusion : dans une molécule centrosymétrique aucune vibration active en Raman ne l'est en infrarouge et aucune vi-

bration active en absorption infrarouge ne l'est en Raman.

1 - 1 - 2 - La maille élémentaire contient quatre molécules non équivalentes

Les cristaux monocliniques possédant 4 molécules par maille que nous avons étudiés sont l'acide benzoïque, le 2-méthyl-naphtalène et le pyrène. Formons la table des caractères (tableau 6).

1 - 1 - 3 - Groupe de symétrie infini C_{2h}^6

La maille élémentaire contient 4 molécules.

C'est le cas du chrysène qui cristallise dans le système monoclinique et appartient au groupe de symétrie infini C_{2h}^6 . Pour dénombrer et classer les vibrations externes, nous considérons le groupe de symétrie fini C_{2h} isomorphe de C_{2h}^6 .

Les nombres de groupes $\omega(T')$ et $\omega(R')$ invariants dans un mode de translation optique et dans une rotation, ne changent pas dans les différentes opérations de symétrie du groupe. En effet, désignons par I la molécule située à l'origine ; par III celle qui s'en déduit par l'opération de symétrie binaire hélicoïdale autour de l'axe $\vec{b}$ situé en $(1/4, 0, 0)$; par II la molécule située au centre de la maille ; par IV celle qui se déduit de II par symétrie binaire hélicoïdale autour de l'axe $\vec{b}$ situé en $(1/4, 0, 1/2)$.

Il est évident que les molécules se déduisent les unes des autres dans les opérations de symétrie C_2 et σ_h et qu'elles restent invariantes dans l'identité E. La seule opération où il peut y avoir un changement dans la valeur de $\omega(T')$ ou $\omega(R')$ est l'inversion i.

Chaque molécule est invariante dans cette opération puisque les molécules possèdent un centre de symétrie. De plus, un centre de symétrie tel que celui situé en $(1/4, 1/4, 1/4)$ permet de déduire les molécules II et IV à partir de I et III, en sorte que $\omega(T') = 0$ dans l'opération i.

La table des caractères est donc identique à celle proposée au paragraphe V - 1 - 2 et conduit aux mêmes conclusions, en ce qui

concerne le dénombrement des modes externes.

1 - 2 - Groupe de symétrie fini C_2

Le phénanthrène cristallise dans le système monoclinique et possède le groupe de symétrie infini C_2^2 . La maille élémentaire contient 2 molécules non équivalentes. Nous considérons le groupe de symétrie fini C_2 isomorphe de C_2^2 . Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau 7.

En conclusion, nous voyons que pour les cristaux monocliniques, il est possible d'observer 3 bandes d'absorption infrarouge correspondant aux 3 modes translationnels de vibration des molécules dans la maille élémentaire. Deux d'entre eux sont polarisés suivant l'axe de symétrie binaire du cristal et correspondent aux mouvements des molécules parallèlement au plan de base (010). Un mode translationnel normal dans ce plan est une combinaison linéaire des coordonnées cartésiennes x et z . L'axe des $\vec{x}$ est parallèle à l'axe $\vec{a}$ de la maille, $\vec{z}$ lui est normal. Le troisième mode est polarisé dans le plan (010) et correspond au mouvement des molécules le long de l'axe binaire. Le moment dipolaire correspondant, a une orientation quelconque dans ce plan (010). Les oscillations de rotation (librations) des molécules autour d'axes passant par leur centre de gravité sont inactives en absorption infrarouge mais actives en diffusion Raman pour le groupe de symétrie C_{2h} .

Dans le cas du phénanthrène appartenant au groupe C_2 , apparaissent des modes translationnels et rotationnels à la fois actifs en absorption infrarouge et en diffusion Raman.

I	II		III			IV	
C_2	E	C_2	T	T'	R'	IR	R
a	1	1	1	2	3	Mz	A
b	1	-1	2	1	3	M ₁	A
$\omega(T')$	2	0					
$\omega(R')$	2	0					
h _j χ' (T)	3	-1					
h _j χ' (T')	3	1					
h _j χ' (R')	6	0					
$2 \cos \varphi (\pm 1 + 2 \cos \varphi)$	6	2					

Tableau 7

Table des caractères du groupe de symétrie infini C_2^2 , isomorphe de C_2
avec deux molécules par maille

II – Système orthorhombique

II – 1 - Groupe de symétrie fini D_2

La benzophénone cristallise dans le système orthorhombique et possède le groupe de symétrie infini D_2^4 . La maille élémentaire contient 4 molécules non équivalentes. Le groupe D_2 est isomorphe de D_2^4 et nous le choisissons comme groupe de symétrie fini pour dénombrer et classer les vibrations externes.

Les opérations du groupe sont :

- l'identité E,

- trois axes binaires de symétrie parallèles aux trois axes de la maille élémentaire.

L'ordre du groupe est 4. Formons le tableau 8.

L'examen de cette table montre que les translations des molécules le long des axes de la maille se répartissent en trois doublets actifs en absorption infrarouge avec un moment dipolaire dirigé suivant chacun des axes. Les pivotements autour d'axes passant par le centre de gravité de la molécule se subdivisent en trois triplets, avec un moment dipolaire dirigé suivant les axes de la maille. Tous ces types de mouvements sont actifs en diffusion Raman.

II - 2. Groupe de symétrie fini C_{2v}

L'acénaphtène cristallise dans le système orthorhombique et appartient au groupe de symétrie infini C_{2v}^2 . La maille élémentaire contient 4 molécules non équivalentes groupées en 2 paires sans relation de symétrie entre elles (figure 19).

Les opérations de symétrie du groupe sont :

- l'identité E,
- un axe binaire hélicoïdal parallèle à $\vec{c}$ permettant de relier les molécules de chaque couche,
- un plan de glissement σ_a permettant de relier les molécules de chaque couche par glissement $\frac{\vec{c}}{2}$,
- un plan de symétrie vrai σ_b coïncidant avec le plan de symétrie de la molécule et normal au plan moléculaire.

Les axes $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$, sont parallèles aux axes $\vec{b}$, $\vec{a}$, $\vec{c}$, de la maille.

Le groupe de symétrie fini C_{2v} isomorphe de C_{2v}^2 permet d'établir la table des caractères (tableau 9).

Les modes d'oscillation translationnels actifs en infrarouge se répartissent en :

- 3 mouvements du type a_1 donnant un moment dipolaire dirigé suivant $\vec{oz}$,

I	II				III			IV	
D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	T	T'	R'	IR	R
a	1	1	1	1	0	3	3	I	A
b_1	1	1	-1	-1	1	2	3	Mz	A
b_2	1	-1	1	-1	1	2	3	My	A
b_3	1	-1	-1	1	1	2	3	Mx	A
$\omega(T')$	4	0	0	0					
$\omega(R')$	4	0	0	0					
$h_j X' (T)$	3	-1	-1	-1					
$h_j X' (T')$	9	1	1	1					
$h_j X' (R')$	12	0	0	0					
$2 \cos \varphi (\pm 1 + 2 \cos \varphi)$	6	2	2	2					

Tableau 8

Table des caractères du groupe de symétrie infini D_2^4 , isomorphe de D_2 ,
avec quatre molécules par maille

I	II				III			IV	
C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	T	T'	R'	IR	R
a_1	1	1	1	1	1	3	2	Mz	A
a_2	1	1	-1	-1	0	2	4	I	A
b_1	1	-1	1	-1	1	1	4	Mx	A
b_2	1	-1	-1	1	1	3	2	My	A
$\omega(T')$	4	0	0	4					
$\omega(R')$	4	0	0	4					
$h_j X' (T)$	3	-1	1	1					
$h_j X' (T')$	9	1	-1	-3					
$h_j X' (R')$	12	0	0	-4					
$2 \cos \varphi (\pm 1 + 2 \cos \varphi)$	6	2	2	2					

Tableau 9

Table des caractères du groupe de symétrie infini C_{2v}^2 , isomorphe de C_{2v} ,
avec quatre molécules par maille

- 1 mouvement du type b_1 avec un moment dipolaire dirigé suivant $\vec{ox}$,
- 3 mouvements du type b_2 donnant une composante suivant $\vec{oy}$.

Les deux mouvements de type a_2 sont inactifs en infrarouge. Les pivotements sont actifs en absorption infrarouge. Ils se répartissent en 2 a_1 , 4 a_2 , 4 b_1 et 2 b_2 donnant des composantes du moment dipolaire M_z , M_y et M_x , compte-tenu des modes a_2 inactifs.

II - 3 - Groupe de symétrie fini D_{2h}

Le 2-6-diméthylnaphtalène cristallise dans le système orthorhombique et possède le groupe de symétrie infini D_{2h}^{15} (P_{bca}). La maille élémentaire contient 4 molécules. Les éléments de symétrie du groupe sont :

- des axes hélicoïdaux
 - . parallèles à la direction $[100]$ et passant par les points :
(0, 1/4, 0) ; (0, 3/4, 0) ; (0, 1/4, 1/2) et (0, 3/4, 1/2)
 - . parallèles à la direction $[010]$ et passant par les points :
(0, 0, 1/4) ; (0, 0, 3/4) ; (1/2, 0, 1/4) et (1/2, 0, 3/4)
 - . parallèles à la direction $[001]$ et passant par les points :
(1/4, 0, 0) ; (3/4, 0, 0) ; (1/4, 1/2, 0) et (3/4, 1/2, 0)
- des plans de glissement de composante $\frac{\vec{b}}{2}$
 - . parallèles au plan (100) en (1/4, 0, 0) et (3/4, 0, 0)
- des plans de glissement de composante $\frac{\vec{c}}{2}$
 - . parallèles au plan (010) en (0, 1/4, 0) et (0, 3/4, 0)
- des plans de glissement de composante $\frac{\vec{a}}{2}$
 - . parallèles au plan (001) en (0, 0, 1/4) et (0, 0, 3/4)
- des centres de symétrie aux points (0, 0, 0) ; (1/2, 0, 0) ;
(0, 1/2, 0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (0, 0, 1/2) ; (1/2, 0, 1/2) ;
(0, 1/2, 1/2) ; (1/2, 1/2, 1/2).

Les axes $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$, sont parallèles aux axes $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, de la maille. L'ordre du groupe est 8. Le groupe de symétrie fini D_{2h} est isomorphe du groupe de symétrie infini D_{2h}^{15} . Nous dressons la table des caractères (tableau 10).

I	II								III			IV	
D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	T	T'	R'	IR	R
a_g	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	3	I	A
b_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	0	0	3	I	A
b_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	0	0	3	I	A
b_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0	0	3	I	A
a_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	0	3	0	I	I
b_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	2	0	Mz	I
b_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	2	0	My	I
b_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	2	0	Mx	I
$\omega(T')$	4	0	0	0	4	0	0	0					
$\omega(R')$	4	0	0	0	4	0	0	0					
$h_j X' (T)$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1					
$h_j X' (T')$	9	1	1	1	-9	-1	-1	-1					
$h_j X' (R')$	12	0	0	0	12	0	0	0					
$2 \cos \varphi (\pm 1 + 2 \cos \varphi)$	6	2	2	2	6	2	2	2					

Tableau 10

Table des caractères du groupe de symétrie infini D_{2h}^{15} , isomorphe de D_{2h} ,
avec quatre molécules par maille

La règle d'exclusion joue dans ce cas particulier et les modes actifs en absorption infrarouge ne le sont pas en diffusion Raman. Les modes translationnels se répartissent en $2b_{1u}$, $2b_{2u}$, $2b_{3u}$ et donnent une variation du moment dipolaire suivant les 3 axes $\vec{oz}$, $\vec{oy}$ et $\vec{ox}$. Si le couplage est suffisant, les translations des molécules le long des axes de la maille se manifestent par doublets bien séparés.

III – Représentation schématique des modes normaux

L'application précédente des résultats de la théorie des groupes aux cristaux permet de prévoir et de dénombrer les modes actifs ou non en absorption infrarouge ou en diffusion Raman. Pour voir plus clairement à quel mode appartient tel ou tel mouvement de translation ou de pivotement, il est intéressant de prendre un modèle de cristal et de schématiser le sens des déplacements moléculaires par des flèches. Il suffit alors d'examiner les différents cas possibles et de déterminer la symétrie de ces mouvements pour pouvoir se reporter à la table des caractères et reconnaître à quel type ils appartiennent.

III – 1 - Système monoclinique

Prenons l'exemple du naphthalène cristallisant dans le système monoclinique avec deux molécules par maille (figure 18). Seules les oscillations de translation sont actives en infrarouge.

Nous supposons les molécules réduites à leur centre de gravité et nous les représentons par un point. Par souci de simplicité, nous ne représenterons que le quart de la maille, (figure 20).

Choisissons un système d'axes de coordonnées $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ tel que $\vec{y}$ soit parallèle à $\vec{b}$ et $\vec{x}$ parallèle à $\vec{a}$. $\vec{z}$ est normal à $\vec{a}$ et $\vec{b}$. Ce système de coordonnées est connu sous le nom de système d'axes de Robertson. La symétrie de la maille impose que le mouvement de translation des molécules le long de l'axe binaire $\vec{oy}$ soit un mode normal.

Supposons que les molécules I et II (figure 20 a) se déplacent dans le même sens suivant $\vec{b}$. Nous voyons que le mode considéré est un mode acoustique inactif en absorption infrarouge qui correspond à la translation de la maille.

Si maintenant la molécule I se déplace dans le sens positif de l'axe $\vec{oy}$ et la molécule II dans le sens négatif, le centre de gravité de la maille reste fixe. Nous avons un mode optique (figure 20 b). Ce mouvement est antisymétrique par rapport à l'axe $C_2(y)$ et symétrique par rapport au plan de glissement $\sigma(xz)$ reliant les molécules I et II. D'après la table du groupe C_{2h} , ce mouvement est du type b_u , il est actif en absorption infrarouge et donne une composante du moment dipolaire située dans le plan (010) et faisant un angle quelconque avec les axes $\vec{ox}$, $\vec{oz}$.

Les deux autres modes normaux sont des mouvements dont la coordonnée normale ne dépend que de x et z par exemple :

$$q_2 = a_{2x}x + a_{2z}z$$

$$q_3 = a_{3x}x + a_{3z}z$$

Ils correspondent à des mouvements de translation des molécules dans le plan (010). Comme précédemment nous distinguons un mode acoustique et un mode optique.

Le mode optique actif en infrarouge est symétrique par rapport à l'axe binaire hélicoïdal et antisymétrique par rapport au plan de glissement. Il est du type a_u et donne une composante du moment dipolaire dirigée suivant l'axe $\vec{b}$ (figure 20 c). Le mouvement correspondant à la coordonnée q_3 est du même type.

L'étude spectroscopique en lumière polarisée permet de différencier ces deux types de mouvements. En taillant une lame parallèlement au plan (001) le mode translationnel suivant $\vec{b}$ se manifeste lorsque le champ électrique $\vec{E}$ est parallèle à $\vec{a}$. Lorsque $\vec{E}$ est parallèle à $\vec{b}$, nous mettons en évidence les mouvements de type a_u .

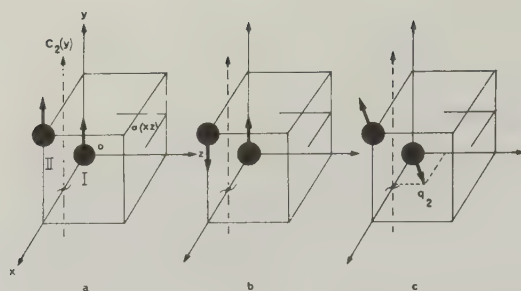


Fig. 20 : Mouvements de translation des molécules de naphthalène dans la maille élémentaire
a et b : translations le long de l'axe binaire
c : translations dans le plan (010)

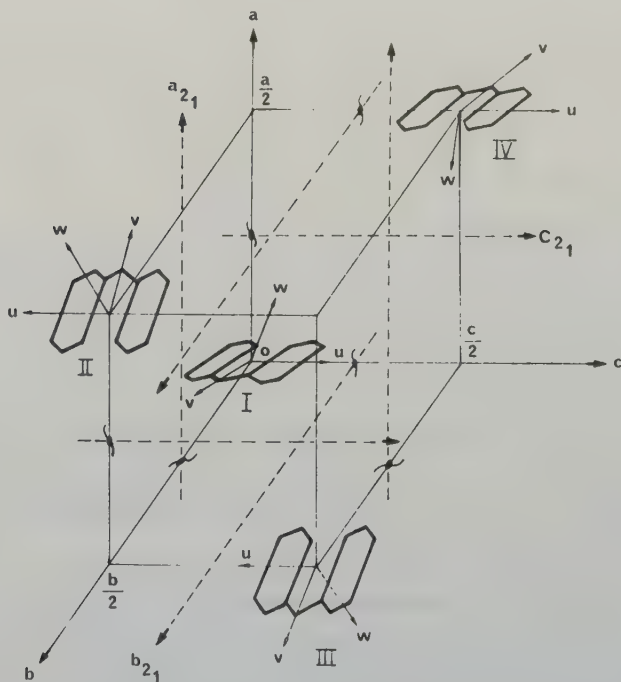


Fig. 21 : Représentation schématique du quart de la maille élémentaire de la benzophénone

III - 2 - Système orthorhombique

Nous choisissons comme exemple la benzophénone.

Les mouvements de translation des molécules le long des axes de la maille élémentaire correspondent à des modes normaux. En effet dans les groupes de symétrie infinis auxquels appartiennent les cristaux du système orthorhombique, les éléments de symétrie sont parallèles (axes hélicoïdaux) ou perpendiculaires (plans de glissement) aux axes de la maille.

III - 2 - 1 - Structure de la benzophénone

Le groupe de symétrie infini auquel appartient la benzophénone est $D_2^4 \left(P_{21}^2 P_{12}^2 P_{11}^2 \right) [3]$. Les éléments de symétrie sont des axes binaires hélicoïdaux parallèles aux 3 axes cristallographiques.

Les axes parallèles à la direction $[100]$ notés a_{21} passent par les points :

$(0, 1/4, 0)$; $(0, 3/4, 0)$; $(0, 1/4, 1/2)$; $(0, 3/4, 1/2)$

Ceux parallèles à la direction $[010]$ notés b_{21} passent par $(0, 0, 1/4)$; $(0, 0, 3/4)$; $(1/2, 0, 1/4)$; $(1/2, 0, 3/4)$

Et enfin ceux parallèles à la direction $[001]$ notés c_{21} passent par :

$(1/4, 0, 0)$; $(3/4, 0, 0)$; $(1/4, 1/2, 0)$; $(3/4, 1/2, 0)$.

La molécule de benzophénone n'est pas plane, l'angle dièdre formé par les plans des noyaux benzéniques est de $134^\circ 8'$. L'intersection de ces deux plans contient le groupement $>C=O$.

Le plan bissecteur du dièdre est parallèle au plan (001) . La molécule est inclinée et fait un angle de $22^\circ 35'$ avec l'axe $\vec{b}$. Le plan moléculaire moyen des noyaux benzéniques est incliné d'environ $22^\circ 35'$ avec l'axe $\vec{c}$.

En première approximation, les axes d'inertie $\vec{OU}$, $\vec{OV}$ et $\vec{OW}$ sont définis de la manière suivante : $\vec{OU}$ passe par les centres des

noyaux benzéniques, $\vec{OV}$ est perpendiculaire à $\vec{OU}$ et passe par la liaison $>C=O$, $\vec{OW}$ est perpendiculaire aux deux axes précédents.

Nous désignons par I, II, III, IV, les quatre molécules de la maille. I est située à l'origine de la maille. Par symétrie autour de l'axe a_{21} et glissement de $\frac{\vec{a}}{2}$, elle donne la molécule II. Les molécules III et IV s'obtiennent par symétrie binaire autour des axes b_{21} et c_{21} suivie d'un glissement de composante $\frac{\vec{b}}{2}$ et $\frac{\vec{c}}{2}$. Pour simplifier les dessins, nous n'avons représenté que le quart de la maille (figure 21).

III - 2 - 2 - Oscillations de translation

Les résultats de l'application de la théorie des groupes a permis de classer les $3Z - 3 = 3 \times 4 - 3 = 9$ oscillations de translation en deux modes b_1 , deux modes b_2 et deux modes b_3 actifs en infrarouge. Les trois modes a sont inactifs.

Comme les modes normaux ici sont des mouvements de translation des molécules le long des axes de la maille, nous pouvons retrouver schématiquement ces résultats. La molécule est supposée réduite à son centre de gravité et nous indiquons par une flèche le sens du mouvement (figures 22 - 23 - 24). Dans chaque type de mouvement, le centre de gravité de la maille doit rester fixe. Pour chacune des directions $\vec{a}$, $\vec{b}$ ou $\vec{c}$, nous avons trois types de mouvements possibles, ils sont représentés sur les figures.

a) Les molécules se déplacent parallèlement à l'axe $\vec{x} // \vec{a}$

Dans la figure 22 a, le mouvement des couples de molécules I - II et III - IV est antisymétrique par rapport à l'axe binaire a_{21} ; le mouvement des couples de molécules I - III et II - IV est antisymétrique par rapport à l'axe b_{21} ; enfin le mouvement des couples I - IV et II - III est symétrique par rapport à l'axe c_{21} . Nous notons ce mouvement A A S dans l'ordre des axes a_{21} , b_{21} et c_{21} .

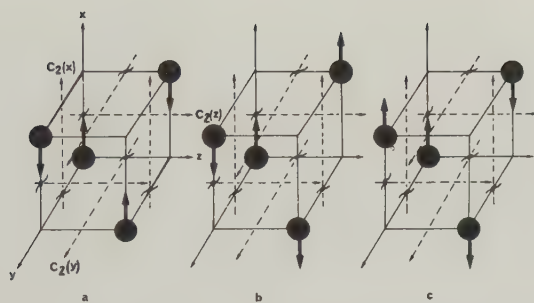


Fig. 22 : Mouvements de translation suivant l'axe $\vec{x}$ des molécules de benzophénone

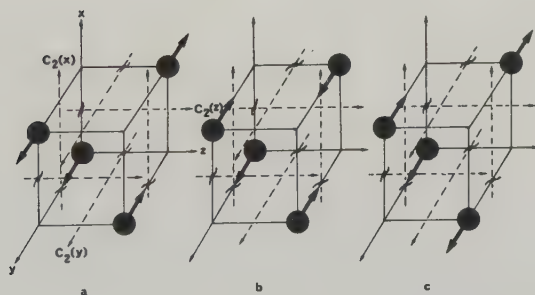


Fig. 23 : Mouvements de translation suivant l'axe $\vec{y}$ des molécules de benzophénone

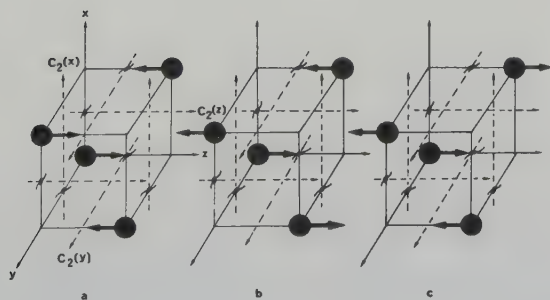


Fig. 24 : Mouvements de translation suivant l'axe $\vec{z}$ des molécules de benzophénone

L'examen de la figure 22 b, montre que ce mouvement peut s'écrire A S A. Pour la figure 22 c, nous avons S S S.

Désignons par + 1 les mouvements symétriques par rapport à un axe ou un plan et par - 1 les mouvements antisymétriques. Nous constatons en comparant à la table des caractères du groupe de symétrie fini D_2 que le mouvement désigné par A A S est du type b_1 . Il est actif en absorption infrarouge et donne une composante du moment dipolaire dirigée suivant $\vec{oz}$. Pour cela, nous avons choisi les axes $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ respectivement parallèles à $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

Le mouvement A S A est du type b_2 . Il est actif en absorption et donne une composante du moment dipolaire dirigée suivant $\vec{oy}$. Le mouvement S S S est du type a inactif en absorption.

b) Les molécules se déplacent parallèlement à l'axe $\vec{b} // \vec{y}$

Nous avons schématisé les mouvements sur la figure 23. Le mouvement 23 a, est du type A A S soit b_1 , actif en infrarouge. Il donne une composante du moment dipolaire suivant $\vec{oz}$. Le mouvement 23 b, est du type S A A soit b_3 , actif en infrarouge. Il donne une composante du moment dipolaire suivant $\vec{ox}$. Le dernier mouvement 23 c, est S S S soit a, inactif en absorption.

c) Les molécules se déplacent parallèlement à l'axe $\vec{c} // \vec{z}$

Les mouvements sont représentés sur la figure 24. Nous obtenons des modes de type A S A, S A A et S S S ou b_2 , b_3 et a. Les deux premiers sont actifs en absorption infrarouge et donnent des composantes du moment dipolaire suivant $\vec{oy}$ et $\vec{ox}$. Le mode a est inactif.

III - 2 - 3 - Oscillations de rotation - Pivotelements

Nous admettons que la molécule peut pivoter autour des axes d'inertie $\vec{OU}$, $\vec{OV}$ et $\vec{OW}$ définis ci-dessus. Ceci n'est qu'une approximation car rien n'impose que les axes de pivotement soient les axes d'inertie. Dans le cas du naphtalène, Pawley a montré [49] que les pivotelements des molécules de naphtalène se faisaient autour d'axes

inclinés de 30° par rapport aux axes principaux $\vec{OV}$ et $\vec{OW}$.

Pour indiquer le pivotement de la molécule, nous avons figuré le sens du mouvement de rotation par des flèches s'appuyant sur un des deux axes perpendiculaires à l'axe de pivotement. Par exemple, le pivotement autour de $\vec{OU}$ est représenté par des flèches indiquant la rotation du vecteur $\vec{OV}$. Nous avons prolongé la direction $\vec{OV}$ dans le sens négatif par souci de commodité.

a) Pivotements autour de l'axe $\vec{OU}$

La position de la molécule de benzophénone est repérée par l'orientation de son trièdre d'inertie ($\vec{OU}$, $\vec{OV}$, $\vec{OW}$). La figure 25, donne une représentation schématisée des quatre mouvements de libration possibles autour de l'axe $\vec{OU}$. Un des mouvements est totalement symétrique S S S ou a par rapport aux éléments de symétrie de la maille. Il est inactif en absorption. Les trois autres se répartissent en b_1 , b_2 , b_3 et donnent une absorption infrarouge avec un moment dipolaire dirigé suivant $\vec{oz}$, $\vec{oy}$ et $\vec{ox}$.

b) Pivotements autour de $\vec{OV}$

Sur la figure 26, nous avons schématisé les différents couplages possibles entre les quatre molécules de la maille. Nous trouvons qu'il y a trois mouvements actifs en absorption infrarouge de type b_1 , b_2 , b_3 dont le moment dipolaire est dirigé suivant les axes $\vec{c}$, $\vec{b}$ et $\vec{a}$, soit $\vec{oz}$, $\vec{oy}$ et $\vec{ox}$.

c) Pivotements autour de $\vec{OW}$

Sur la figure 27, les pivotements autour de $\vec{OW}$ se répartissent en trois modes b_1 , b_2 , b_3 actifs en infrarouge dont les composantes du moment dipolaire sont parallèles respectivement aux axes $\vec{c}$, $\vec{b}$ et $\vec{a}$ de la maille. Les pivotements des molécules autour d'axes passant par leur centre de gravité se répartissent par couplage entre les molécules en mouvements totalement symétriques inactifs en infrarouge et en mouvements de type b_1 , b_2 et b_3 actifs en absorption.

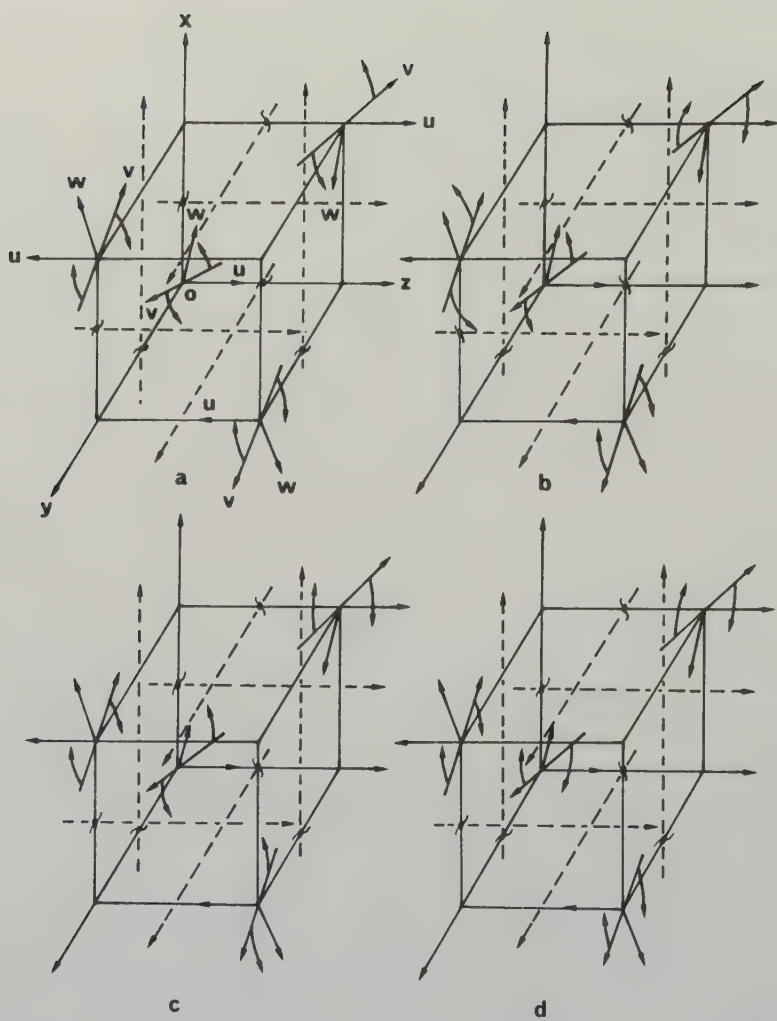


Fig. 25 : Pivotelements des molécules de benzophénone autour de l'axe $\overrightarrow{OU}$

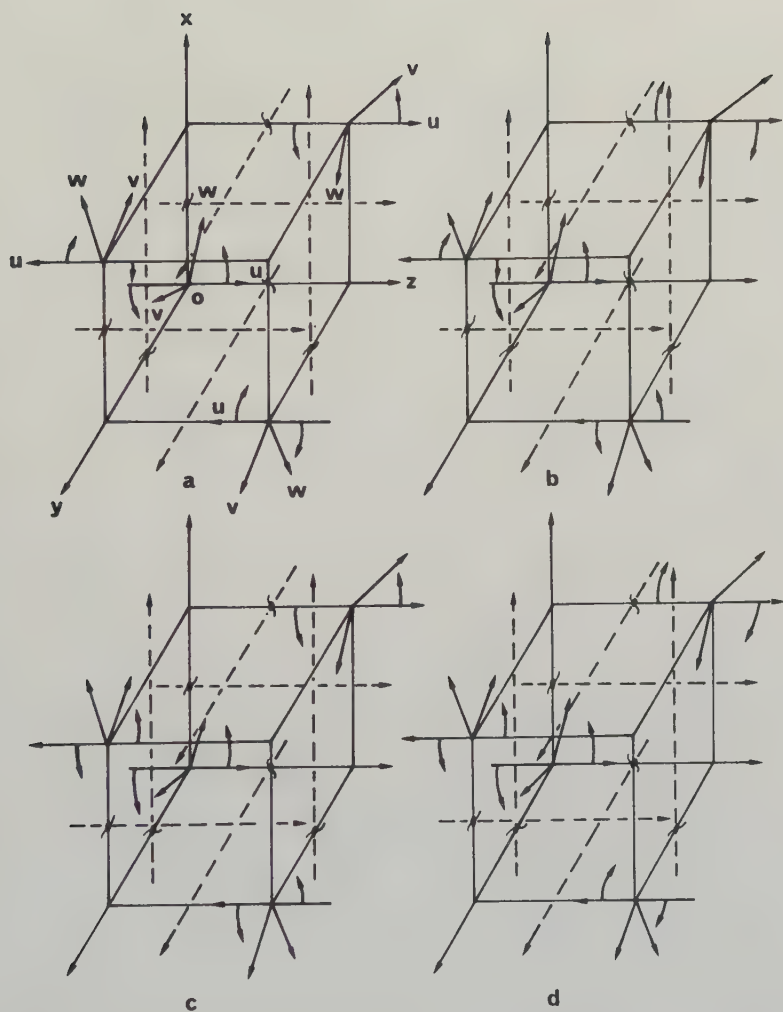


Fig. 26 : Pivotelements des molécules de benzophénone autour de l'axe $\overrightarrow{OV}$

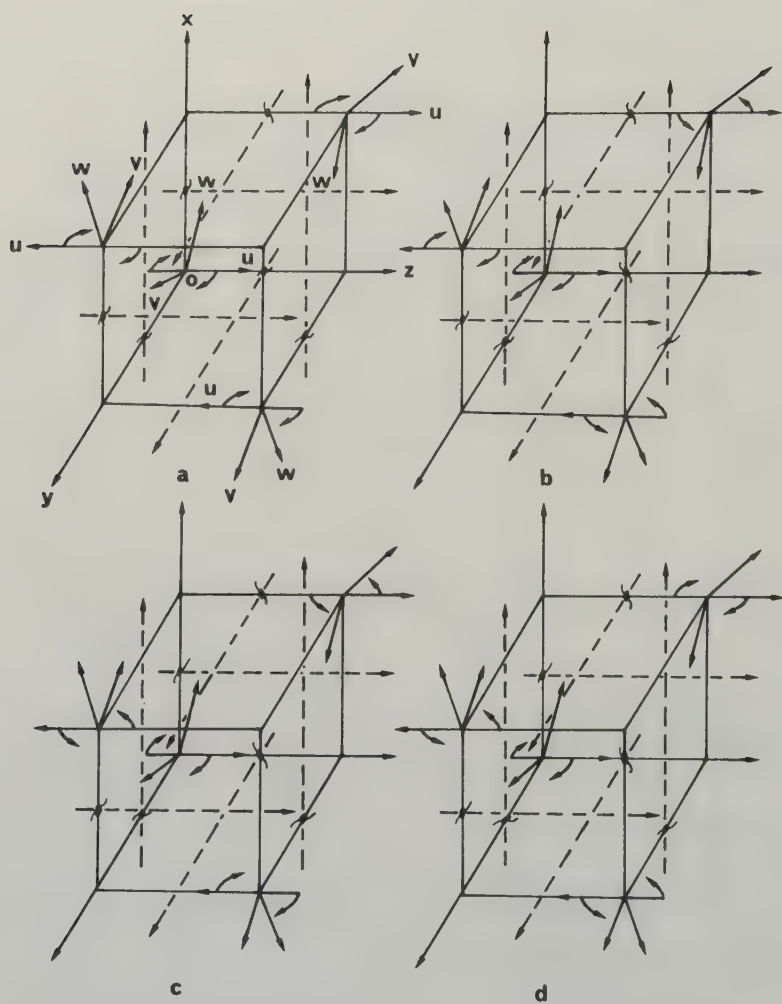


Fig. 27 : Pivotelements des molécules de benzophénone autour de l'axe $\overrightarrow{OW}$

Chaque pivotement donne naissance à un moment dipolaire dont les composantes sont respectivement parallèles aux axes $\vec{c}$, $\vec{b}$ et $\vec{a}$ de la maille élémentaire. Les forces agissant entre les différentes molécules des cristaux moléculaires sont faibles et donnent un couplage peu important. On s'attend donc pour chacun des pivotements à des fréquences voisines groupées en triplets comportant les modes b_1 , b_2 et b_3 . Il est possible également de prévoir une faible activité de la libration autour de $\vec{OV}$ puisque cette direction sert de support au moment dipolaire permanent de la molécule.

En conclusion, il est possible de différencier par une étude en lumière polarisée, les oscillations de translation, des oscillations de pivotement. Chaque translation des molécules le long d'un axe de la maille se traduit par une composante du moment dipolaire suivant les deux directions normales à cet axe. Pour les pivotements au contraire, nous obtenons une composante du moment dipolaire sur chacun des axes de la maille; ces composantes, de translation ou rotation, sont plus ou moins séparées en fréquence suivant que le couplage est plus ou moins important. Dans le tableau 11, nous avons indiqué par une croix, l'existence d'une composante du moment dipolaire $\vec{M}$ lors d'une translation ou d'un pivotement des molécules, dans la maille élémentaire.

Absorption infrarouge Moment dipolaire	Type	Vibrations externes					
		Translations			Pivotements		
		$\vec{a} \parallel x$	$\vec{b} \parallel y$	$\vec{c} \parallel z$	$\vec{OU}$	$\vec{OV}$	$\vec{OW}$
O	a	x	x	x	x	x	x
Mz	b_1	x	x		x	x	x
My	b_2	x		x	x	x	x
Mx	b_3		x	x	x	x	x

Tableau 11

Direction de la partie variable du moment dipolaire dans les mouvements de translation et de pivotement des molécules de benzophénone dans la maille élémentaire

COMPOSES AROMATIQUES COMPORTANT UN NOYAU BENZENIQUE

A - DURENE

1 - Introduction

Le durène ou 1-2-4-5-tétraméthylbenzène cristallise dans le système monoclinique et possède le groupe de symétrie infini $C_{2h}^5 (P_{21/a})$. La molécule à l'état gazeux est pratiquement plane et appartient au groupe de symétrie fini D_{2h} . Elle est représentée figure 28 [55] .

Dans le cristal, le groupe de site est C_i . Il y a deux molécules par maille. L'orientation de la molécule dans la maille élémentaire est donnée par le tableau 12. $\vec{OU}$, $\vec{OV}$ et $\vec{OW}$ représentent respectivement le grand axe, le petit axe et l'axe normal au plan moléculaire. $\vec{a}$ et $\vec{b}$ sont les axes de la maille et $\vec{c'}$ est normal au plan (001).

Les moments d'inertie autour des axes $\vec{OU}$, $\vec{OV}$, $\vec{OW}$ ont été calculés [11] à partir des données cristallographiques précédentes :

$$\begin{aligned} I_{OU} &= 361.10^{-40} & \text{g.cm}^2 \\ I_{OV} &= 725.10^{-40} & \text{g.cm}^2 \\ I_{OW} &= 1\,078.10^{-40} & \text{g.cm}^2. \end{aligned}$$

	$\vec{OU}$	$\vec{OV}$
$\vec{a}$	49 ° 1	96 ° 8
$\vec{b}$	41 ° 4	91 ° 2
$\vec{c'}$	84 ° 5	6 ° 9

Tableau 12

Orientation de la molécule de durène dans le système d'axes ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c'}$)

II – Spectre Raman

Korschunow [35] signale deux bandes de diffusion à 99 et 141 cm^{-1} . Une étude plus récente permet de dire que la diffusion à 102 cm^{-1} est due à un pivotement autour de l'axe $\vec{OV}$, celle à 70 cm^{-1} au pivotement autour de $\vec{OU}$ et enfin celle située vers 30 cm^{-1} à un pivotement autour de $\vec{OW}$.

III – Spectre d'absorption infrarouge

III – 1 - Généralités

Au cours d'une première étude en lumière naturelle [20], nous avons observé trois bandes vers 154, 66 et 37 cm^{-1} . Nous avons poursuivi cette étude en utilisant de la lumière polarisée.

Le durène sous forme monocristalline possède un plan de clivage parfait suivant la direction [100]. Nous avons utilisé des lames parallèles aux plans (100) et (101) en orientant le champ électrique suivant les axes $\vec{b}$, $\vec{a}$, $\vec{c}$ et $\vec{a'}$ ($\vec{a'}$ est perpendiculaire à $\vec{c}$). Le groupe de symétrie fini C_{2h} isomorphe du groupe de symétrie infini C_{2h}^5 dans lequel cristallise le durène, permet de prévoir que seules les oscillations de translation seront actives en infrarouge. Deux modes d'oscillations de translation dans le plan (010) donnent un moment dipolaire dirigé suivant l'axe binaire $\vec{b}$. Ces deux vibrations sont du type b_u . Le mouvement de translation des molécules parallèlement à l'axe binaire produit un moment dipolaire variable dans le plan (010). Cette vibration est du type b_u .

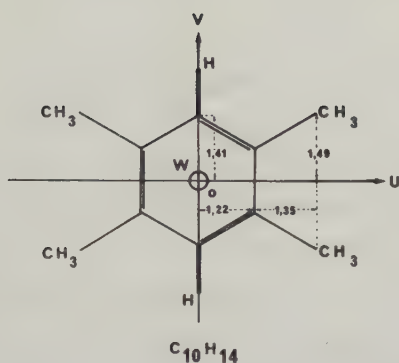


Fig. 28 : Représentation schématique de la molécule de durène

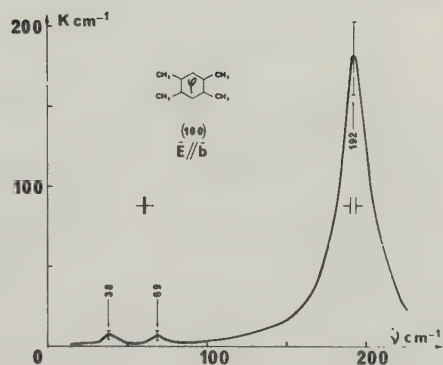


Fig. 29 : Coefficient d'absorption d'une lame (100) de durène, le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant $\vec{b}$

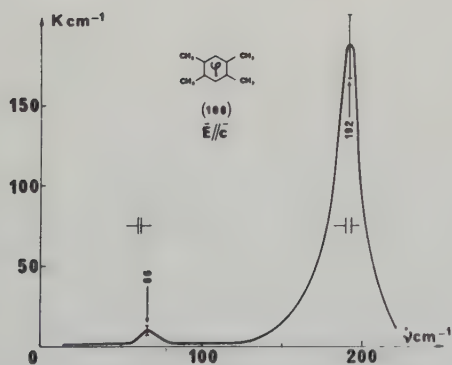


Fig. 30 : Coefficient d'absorption d'une lame (100) de durène, le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant $\vec{c}$

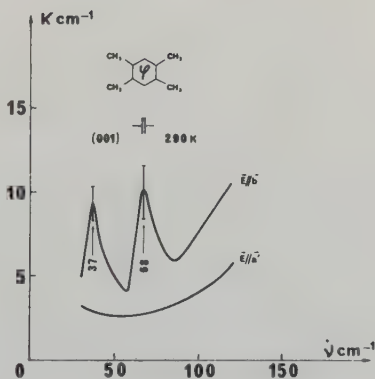


Fig. 31 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de durène à 290 K, le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant $\vec{b}$ et $\vec{a}$

Au total, nous observons trois bandes d'absorption infra-rouge réparties en 2 a_u et 1 b_u .

III - 2 - Résultats expérimentaux et interprétation

Sur les figures 29 et 30, nous avons tracé le coefficient d'absorption d'une lame (100) avec le champ électrique $\vec{E}$ respectivement parallèle à l'axe binaire $\vec{b}$ et normal à celui-ci $\vec{E} // \vec{c}$.

Nous observons une absorption à 38 et 69 cm^{-1} lorsque $\vec{E}$ est parallèle à $\vec{b}$ et à 66 cm^{-1} lorsque $\vec{E}$ est parallèle à $\vec{c}$.

Les figures 31 et 32 représentent l'absorption d'une lame perpendiculaire au plan de clivage et contenant $\vec{b}$, à température ambiante et à température de l'azote liquide. Lorsque $\vec{E}$ est parallèle à $\vec{b}$, l'absorption à 38 et 69 cm^{-1} se situe à 45 et 74 cm^{-1} . Lorsque $\vec{E}$ est parallèle à $\vec{a}$, l'absorption à 66 cm^{-1} n'apparaît pas. Nous pouvons en conclure à sa polarisation suivant $\vec{c}$ dans le plan (010). A température de l'azote liquide, elle se manifeste quelque peu vers 70 cm^{-1} . Cela peut être dû à une légère imprécision dans la taille de la lame.

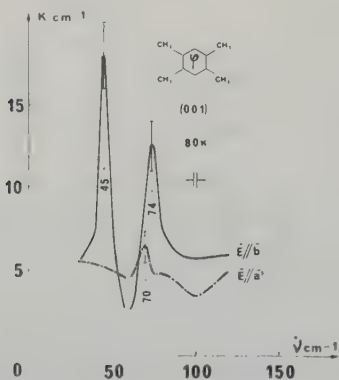


Fig. 32 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de durène à 80 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant $\vec{b}$ et $\vec{a}'$.

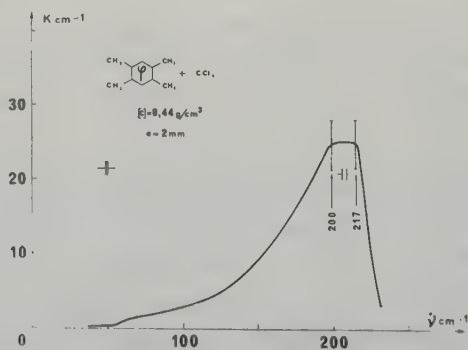


Fig. 33 : Coefficient d'absorption d'une solution de durène dans le tétrachlorure de carbone pour une concentration de 0,44 g/cm^3 . L'épaisseur de solution traversée e est de 2 mm.

Nous voyons donc que ces absorptions à 38, 66 et 69 cm^{-1} répondent bien au caractère de polarisation attendu pour des oscillations de translation. De plus, elles sont déplacées de 8, 4 et 5 cm^{-1} , du fait de l'abaissement de température, soit une variation relative de 21, 6, 7 %, ce qui confirme leur caractère translationnel.

Pour s'assurer que ces vibrations sont externes, nous avons dissous le durène dans du tétrachlorure de carbone. La figure 33 représente l'absorption d'une solution de concentration en durène égale à 0,44 g/cm^3 sous une épaisseur de 2 mm. Seules persistent les raies d'origine interne vers 200 cm^{-1} .

B - ACIDE BENZOÏQUE

I - Généralités

L'acide benzoïque cristallise dans le système monoclinique. Il possède le groupe de symétrie spaciaie $C_{2h}^5(P_{21/c})$ et quatre molécules par maille [58].

La molécule schématisée figure 34 est pratiquement plane. Son orientation dans le cristal est donnée par les angles [58] que font les axes $\vec{OU}$, $\vec{OV}$, $\vec{OW}$ avec les axes du cristal $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c'}$ normal à $\vec{a}$ et $\vec{b}$. (Tableau 13).

	$\vec{OU}$	$\vec{OV}$	$\vec{OW}$
$\vec{a}$	77 ° 8	145 ° 5	58 ° 2
$\vec{b}$	44 ° 0	103 ° 7	130 ° 9
$\vec{c'}$	48 ° 5	59 ° 0	57 ° 2

Tableau 13

Orientation de la molécule d'acide benzoïque
dans le système d'axes ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c'}$)

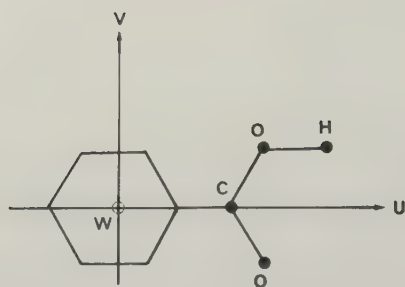


Fig. 34 : Représentation schématique de la molécule d'acide benzoïque

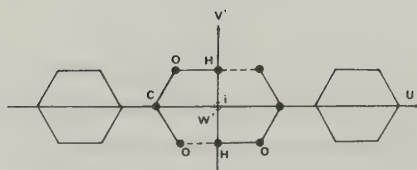


Fig. 35 : Association en dimère de deux molécules d'acide benzoïque

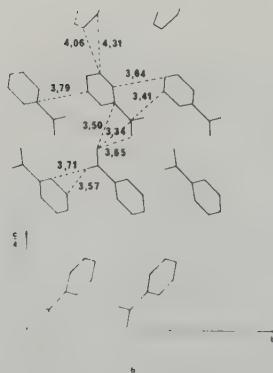
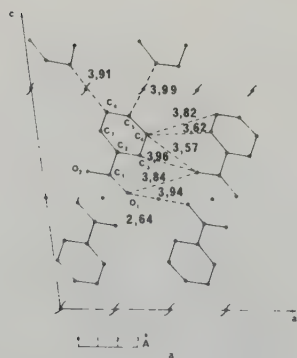


Fig. 36 : Projection d'après Robertson [58] des molécules d'acide benzoïque sur les plans
a - (010)
b - (100)

Dans le cristal, les molécules se groupent par paires, sous forme de dimères, par suite de l'existence de liaisons hydrogènes entre les atomes O et H des groupements carboxyliques. Ces dimères possèdent un centre de symétrie et sont pratiquement plans (figure 35).

→ → Nous choisissons comme systèmes d'axes, les axes d'inertie $O'U', O'V', O'W'$ attachés au dimère et ayant pour origine le centre d'inversion. Dans le cristal, les dimères se déduisent l'un de l'autre par un axe hélicoïdal d'ordre 2, parallèle à $\vec{b}$. Leur centre de symétrie O' est situé aux points de coordonnées $(\frac{a}{2}, 0, 0)$ et $(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2})$ dans la maille élémentaire.

La figure 36 d'après Robertson, donne une projection des molécules sur les plans (010) et (100) définis dans le système monoclinique $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$.

II - Spectre Raman

Le spectre Raman de l'acide benzoïque a été étudié par Maier et Schifferdecker [39] et repris par F. Barthélemy [4]. Nous avons rassemblé les résultats relatifs à cette étude dans le tableau 14.

III - Spectre d'absorption infrarouge

Une première étude [21] a été faite au laboratoire sur des poudres. Une seconde étude a porté sur un monocristal en lumière naturelle [39]. Nous avons repris cette dernière en utilisant de la lumière polarisée [73].

Les figures 37, 38 et 39 donnent le coefficient d'absorption des lames (100), (010) et (001) taillées normalement aux directions des axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}'$ d'un monocristal d'acide benzoïque. Le champ électrique est orienté suivant les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}'$.

Sur les figures 40 et 41, nous avons représenté le coefficient d'absorption d'une lame parallèle au plan de clivage (001) à température ordinaire et à température de l'hydrogène liquide.

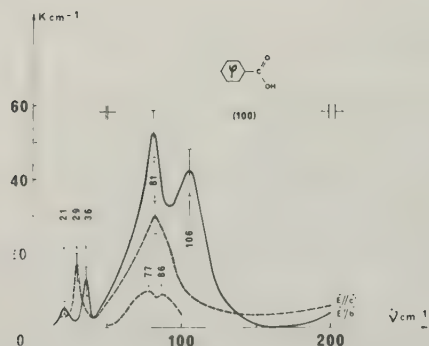


Fig. 37 : Coefficient d'absorption d'une lame (100) d'acide benzoïque, le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant les axes $\vec{b}$ et $\vec{c}$,

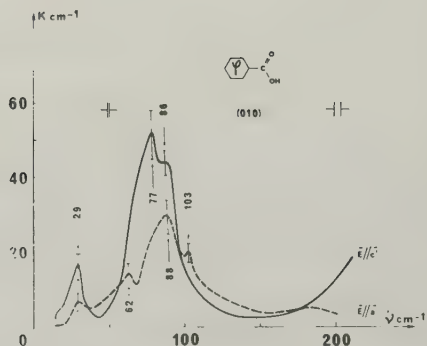


Fig. 38 : Coefficient d'absorption d'une lame (010) d'acide benzoïque, le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$,

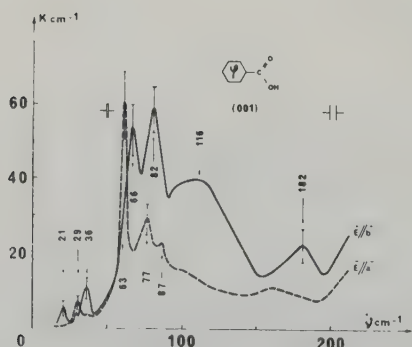


Fig. 39 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) d'acide benzoïque, le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$

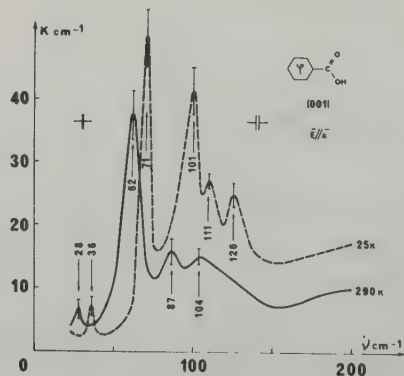


Fig. 40 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) d'acide benzoïque aux températures de 25 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est parallèle à l'axe $\vec{a}$

Le champ électrique est orienté suivant les directions $\vec{a}$ et $\vec{b}$. La figure 42 représente :

- le coefficient d'absorption d'une pastille d'acide benzoïque dispersé dans du polyéthylène à la concentration de 15 mg/cm^2 (courbe en trait plein),
- le coefficient d'absorption d'une solution de même concentration d'acide benzoïque dans le tétrachlorure de carbone à 290 K.

Les résultats de l'ensemble de ces spectres sont rassemblés dans le tableau 14.

IV - Interprétation

L'application de la théorie des groupes au cas de l'acide benzoïque montre que seules les trois vibrations de translation optique seront actives en infrarouge. En effet, le groupe de symétrie fini C_{2h} isomorphe de C_{2h}^5 dans lequel cristallise l'acide benzoïque, permet l'activité des vibrations de type a_u et b_u . Les $3Z - 3 = 12 - 3 = 9$ oscillations de translation des quatre molécules réduites à leur centre de gravité, se répartissent en $3b_g$, $3a_g$, $2a_u$ et $1b_u$. Les vibrations de type a_u , donnent une composante du moment dipolaire variable suivant l'axe binaire $\vec{b}$, la vibration de type b_u , donne un moment dipolaire situé dans le plan (010).

Si nous nous reportons au tableau 14 rassemblant les résultats expérimentaux, nous remarquons un nombre de bandes d'absorption infrarouge beaucoup plus important que ce qui était prévu théoriquement. Les liaisons hydrogènes existant entre les deux molécules liées par un centre de symétrie, sont responsables des vibrations infrarouges supplémentaires observées.

Si nous considérons le cristal formé par deux dimères centrosymétriques, le nombre des molécules de la maille élémentaire est réduit à $Z = 2$. Le nombre des vibrations externes est de $6Z - 3 = 6 \times 2 - 3 = 9$, alors qu'il était de $6Z - 3 = 6 \times 4 - 3 = 21$, lorsque

Interprétation Raman	Maier [39]		Notre étude infrarouge									
	Raman	Infra-rouge	Poudre	Solution CCl ₄	Lumière polarisée							
			fig. 42	fig. 42	Lame (100) fig. 37	Lame (010) fig. 38	Lame (001) fig. 39-40-41			Interprétation		
					$\vec{E} // \vec{b}$	$\vec{E} // \vec{c}'$	$\vec{E} // \vec{a}$	$\vec{E} // \vec{c}'$		$\vec{E} // \vec{a}$	$\vec{E} // \vec{b}$	
					21				290 K 80 K 25 K		21 24 25	T' ac
	28	29	29,5 30,5		29	29	29		290 K 80 K 25 K	28,5 35 36		T' b
R' (W)	45	40	36 36-41	36					290 K 80 K 25 K		36 35-40,5 36-41	T' ac
		57	64 68	64		62			290 K 80 K 25 K	62,5 69,5 71		T' as (W')
R' (V)	68-71		78 79		?				290 K 80 K 25 K		69 70 71	
				81					290 K 80 K 25 K		81,5 77,5-91 79-94	T' as (V')
T' s (W')	91-93	85	85,5 96		86	86	88		290 K 80 K 25 K	87 98 101		
T' s (V')	114-116			111		103			290 K 80 K 25 K	104 111 111-126		T' s (U')
R' (U')	114-112	117	106,5 125 190 190		106				290 K 80 K 25 K		105 106-122 109-125	
									290 K 80 K 25 K		182 185 189	Monomère

Tableau 14

Fréquences des maximums d'absorption de l'acide benzoïque
Les fréquences de diffusion Raman observées par d'autres auteurs sont indiquées

la maille unitaire comportait quatre molécules. Les 12 vibrations externes manquantes se retrouvent sous forme de vibrations internes du dimère, elles se répartissent en 6 vibrations de translation et 6 libérations. Chaque molécule constituant le dimère est supposée rigide. En conservant la symétrie C_i du dimère, nous voyons que ces 12 vibrations internes sont inactives en absorption infrarouge. Maier [39] propose de considérer la pseudosymétrie D_{2h} que posséderait le dimère, si les atomes d'hydrogène des groupements $-OH$ étaient situés sur l'axe $\vec{O'V'}$. L'approximation peut se faire car dans la réalité, les atomes doivent avoir une position très voisine de cet axe (figure 35). Les éléments de symétrie de ce pseudodimère sont les axes binaires $\vec{O'U'}$, $\vec{O'V'}$ et $\vec{O'W'}$, des plans normaux à ces axes $\sigma(U')$, $\sigma(V')$, $\sigma(W')$ et enfin le centre de symétrie O' .

IV - 1 - Mouvements de translation

Sur la figure 43, nous avons schématisé les mouvements de translation des molécules monomères par des flèches, en supposant que

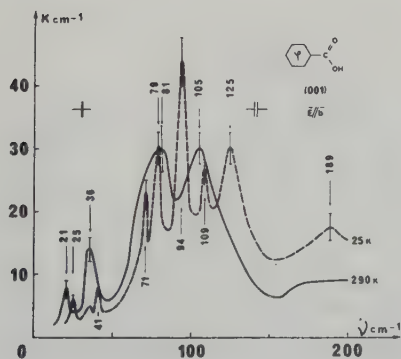


Fig. 41 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) d'acide benzoïque aux températures de 25 et 290 K.

Le champ électrique $\vec{E}$ est parallèle à l'axe b

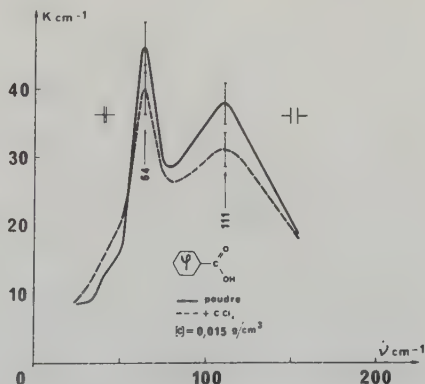


Fig. 42 : Coefficient d'absorption de l'acide benzoïque en poudre et dissous dans le tétrachlorure de carbone

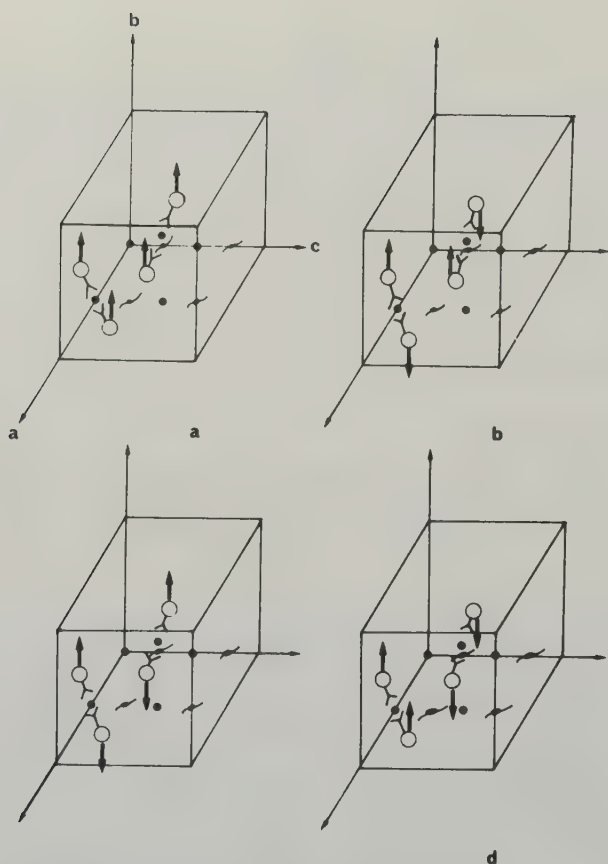


Fig. 43 : Mouvements de translation parallèlement à l'axe binaire des molécules d'acide benzoïque dans la maille élémentaire

le déplacement se fait parallèlement à l'axe binaire. Le mouvement 43 - a, représente la translation de mode acoustique T_b , les mouvements 43 - b - c - d, les translations de mode optique. Le seul mode actif en absorption infrarouge est 43 - d du type b_u .

Si nous considérons maintenant la maille constituée par deux dimères, les mouvements 43 - b et 43 - c sont des mouvements où le dimère se déforme. On peut toujours décomposer la translation T_b suivant les axes $\vec{O'U'}$, $\vec{O'V'}$ et $\vec{O'W'}$ en translations élémentaires $T'_{U'}$, $T'_{V'}$, $T'_{W'}$, et nous revenons aux cas simples (figures 44 - a - b - c - d - e - f).

Dans le tableau 15, nous avons indiqué, la symétrie de ces mouvements par rapport aux éléments du groupe D_{2h} , le type de la vibration et son activité infrarouge.

Les mouvements 43 - b et 43 - c internes au dimère sont symétriques par rapport au centre d'inversion et se décomposent en mouvements $T'_s(U')$, $T'_{as}(V')$ et $T'_{as}(W')$ de types a_g , b_{lg} et b_{2g} inactifs en absorption infrarouge. Le seul mouvement actif est celui représenté par la figure 43 - d, il se décompose en mouvement $T'_{as}(U')$, $T'_s(V')$ et $T'_s(W')$ de types b_{3u} , b_{2u} et b_{1u} donnant les composantes variables $M_{U'}$, $M_{V'}$, $M_{W'}$, du moment dipolaire suivant les trois directions $\vec{O'U'}$, $\vec{O'V'}$ et $\vec{O'W'}$. Au niveau de la maille, nous devons additionner les contributions des deux dimères A et B, se déduisant l'un de l'autre par l'opération de symétrie binaire hélicoïde. Les mouvements de A et B étant en opposition de phase, les composantes obtenues par décomposition suivant les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c'}$ de $M_{U'}$, $M_{V'}$, et $M_{W'}$, s'annulent parallèlement à l'axe $\vec{b}$ et s'additionnent suivant $\vec{a}$ et $\vec{c'}$ pour donner un moment dipolaire variable situé dans le plan (010).

On raisonne d'une façon analogue dans le cas où la translation des molécules monomères est parallèle au plan (010). Le moment dipolaire résultant est parallèle à l'axe binaire $\vec{b}$.

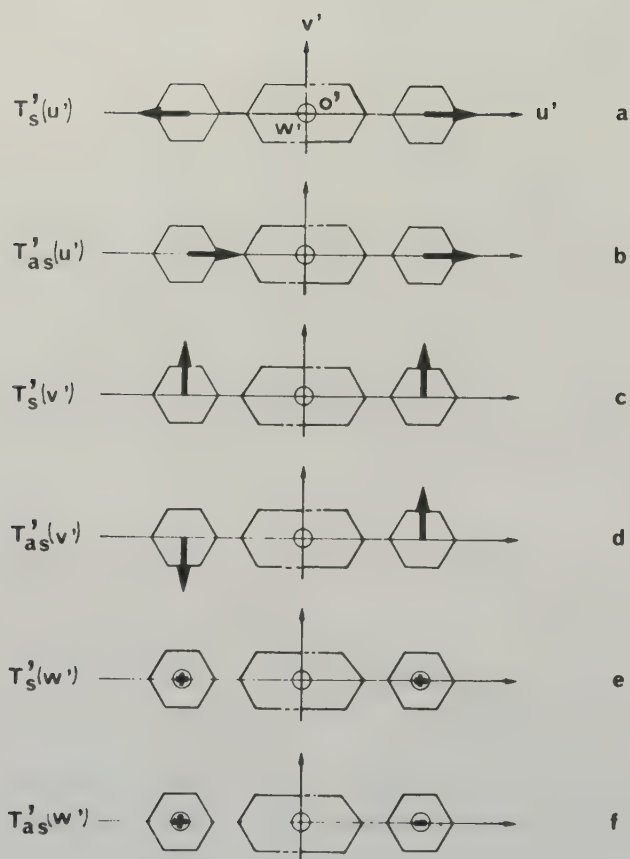


Fig. 44 : Mouvements de translation de deux molécules
d'acide benzoïque associées en dimère
Les translations se font suivant les axes $\overrightarrow{O'U'}$; $\overrightarrow{O'V'}$ et $\overrightarrow{O'W'}$ du dimère

IV - 2 - Mouvements de rotation

a) Cas du dimère

Nous supposons que les molécules monomères d'acide benzoïque pivotent autour des axes d'inertie $\overrightarrow{OU}$, $\overrightarrow{OV}$ et $\overrightarrow{OW}$ (figure 34). Lorsque l'on associe deux de ces molécules pour former un dimère, 6 librations externes du monomère deviennent internes au dimère. Par suite du couplage des quatre molécules dans la maille, nous ne trouverons dans le dimère que les 6 cas schématisés figure 45. Ces vibrations dites de torsion du dimère sont désignées par τ'_s et τ'_{as} suivant qu'elles sont symétriques ou non par rapport aux axes d'inertie $\overrightarrow{O'U'}$, $\overrightarrow{O'V'}$ et $\overrightarrow{O'W'}$.

Le tableau 15 donne la symétrie et le type de ces mouvements dans le cas de la pseudosymétrie D_{2h} . Nous remarquons que les mouvements $\tau'_{as}(V')$ et $\tau'_{as}(W')$ sont actifs en absorption infrarouge. Les moments dipolaires variables $\overrightarrow{M_{W'}}$ et $\overrightarrow{M_{V'}}$, dirigés suivant les axes $\overrightarrow{O'W'}$ et $\overrightarrow{O'V'}$ donneront une composante sur chacun des axes $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, puisque la molécule dimère a une orientation quelconque dans l'espace. Par suite de la symétrie D_{2h} , le mode de torsion $\tau'_s(U')$ est inactif, mais comme le modèle choisi n'est qu'approché, nous avons de bonnes raisons de penser qu'il est actif en absorption infrarouge. Les fréquences d'absorption observées vers 105 cm^{-1} semblent provenir de cette torsion $\tau'_s(U')$.

b) Cas de la maille à deux dimères

La maille élémentaire contient deux dimères liés par un axe de symétrie hélicoïdal d'ordre 2. Les torsions $\tau'_s(U')$, $\tau'_{as}(V')$ et $\tau'_{as}(W')$ donnent par couplage 6 mouvements externes. Ces derniers sont actifs en infrarouge et se groupent en trois doublets ayant chacun une composante parallèle à l'axe b et une perpendiculaire. Le couplage doit être assez faible et les fréquences de ces doublets assez voisines, car les forces entre dimères sont peu intenses.

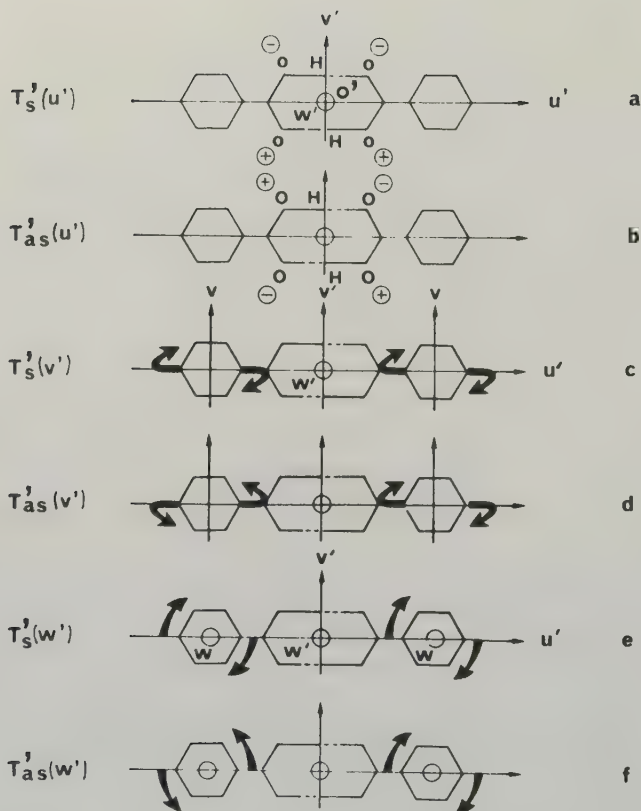


Fig. 45 : Mouvements de pivotement de deux molécules d'acide benzoïque associées en dimère
Les pivotements se font autour des axes $O'U'$; $O'V'$ et $O'W'$ du dimère

Mouvements	E	$C_2(W')$	$C_2(V')$	$C_2(U')$	i	$\sigma(W')$	$\sigma(V')$	$\sigma(U')$	Type	Activité infrarouge
$R'_s(U')$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	B_{3g}	I
$T'_{as}(U')$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	A_u	I
$T'_s(V')$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	B_{2g}	I
$T'_{as}(V')$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	B_{1u}	$M_{W'}$
$T'_s(W')$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	B_{1g}	I
$T'_{as}(W')$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	B_{2u}	$M_{V'}$
$T'_s(U')$	1	1	1	1	1	1	1	1	A_g	I
$T'_{as}(U')$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	B_{3u}	$M_{U'}$
$T'_s(V')$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	B_{2u}	$M_{V'}$
$T'_{as}(V')$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	B_{1g}	I
$T'_s(W')$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	B_{1u}	$M_{W'}$
$T'_{as}(W')$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	B_{2g}	I

Tableau 15

Symétrie des mouvements de translation et de torsion de deux molécules d'acide benzoïque associées en dimère de pseudosymétrie D_{2h}

L'indice s désigne un mouvement symétrique par rapport à l'élément écrit entre parenthèses. $T'_s(V')$ désigne un mouvement symétrique par rapport à l'axe $\overline{OV'}$.

L'indice as désigne un mouvement antisymétrique.

Une étude en lumière polarisée permet donc de distinguer l'absorption due aux translations des dimères qui donnent des raies simples, de celle due aux vibrations d'association qui donnent trois doublets formés chacun de deux composantes de fréquences voisines.

D'autre part, nous pouvons prévoir que les vibrations externes et les vibrations d'association seront très sensibles à la température, ce qui permet de les distinguer des vibrations internes du monomère.

Une solution d'acide benzoïque dans un solvant non polaire, comme le tétrachlorure de carbone, doit laisser apparaître une absorption due aux dimères [66], c'est-à-dire que seules les vibrations d'association et les vibrations internes aux monomères, doivent apparaître.

IV - 3 - Discussion

Les vibrations à 21 et 36 cm^{-1} polarisées suivant l'axe $\vec{b}$ sont attribuées à des vibrations de translation des molécules dimères dans le plan (010). L'absorption à 28,5 cm^{-1} polarisée dans le plan (010) est due au mouvement de translation des molécules le long de l'axe binaire. Ces vibrations sont très sensibles à la température et leurs fréquences se situent à 25, 36 et 41 cm^{-1} à 25 K. Elle ne se retrouvent pas en solution.

Les vibrations de torsion se classent en trois doublets, avec une composante parallèle à $\vec{b}$ et l'autre dans le plan (010) : 63 - 69, 81 - 87 et 104 - 105 cm^{-1} suivant leur caractère de polarisation. Ces fréquences correspondent aux torsions $\tau'_{as}(W')$, $\tau'_{as}(V')$ et $\tau'_s(U')$. Elles sont situées dans le domaine de fréquences des raies Raman correspondantes. La moins sensible à la température est $\tau'_{as}(W')$. En solution, nous retrouvons une absorption large vers 64 cm^{-1} qui pourrait grouper $\tau'_{as}(V')$ et $\tau'_{as}(W')$ et une autre vers 111 cm^{-1} correspondant à $\tau'_s(U')$. L'absorption à 182 cm^{-1} est d'origine interne au monomère.

C - RESORCINE

I - Généralités

La résorcine ou 1-3-dihydroxybenzène cristallise dans le système orthorhombique. Elle se présente sous deux formes cristallines distinctes : au-dessous de 74°C , c'est la forme dite α et au-dessus, la forme β . Le groupe de symétrie infini auquel appartient la résorcine est C_{2v}^9 (P_{na21}). Il est le même pour les deux formes de résorcine.

Le nombre de molécules dans la maille est le même dans les formes α et β ($Z = 4$) [56] [33] p. 351. La molécule est plane, le noyau benzénique est régulier et la structure est constituée par un empilement de molécules en chaînes infinies, en spirales autour de l'axe binaire hélicoïdal parallèle à la direction $[001]$. La cohésion de cet assemblage est réalisée par des liaisons hydrogènes puissantes. La différence entre les formes α et β réside dans le caractère du système de liaisons hydrogènes.

La molécule ne possède pas de centre de symétrie et occupe une position générale dans la maille. Les éléments de symétrie reliant les quatre molécules de la maille sont :

- un axe binaire hélicoïdal $C_2(z)$ parallèle à la direction $[001]$,
- un plan de glissement $\sigma(xz)$ parallèle au plan (010) de composante de glissement $\vec{g} = \frac{\vec{a}}{2}$,
- un plan de glissement $\sigma(yz)$ parallèle au plan (100) de composante de glissement $\vec{g} = \frac{\vec{b} + \vec{c}}{2}$.

Ces éléments forment un groupe auquel il faut ajouter l'opération identité. L'ordre de ce groupe est 4. Nous pouvons ainsi dresser la table des caractères (tableau 16).

Nous voyons que les mouvements de translation et les pivotements sont actifs en absorption infrarouge. Le couplage des quatre molécules entre elles, donne naissance à 9 mouvements de transla-

I	II				III			IV	
C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	T	T'	R	IR	R
a_1	1	1	1	1	1	2	3	Mz	A
a_2	1	1	-1	-1	0	3	3	I	A
b_1	1	-1	1	-1	1	2	3	Mx	A
b_2	1	-1	-1	1	1	2	3	My	A
$\omega(T')$	4	0	0	0					
$\omega(R')$	4	0	0	0					
$h_j X' (T)$	3	-1	1	1					
$h_j X' (T')$	9	1	-1	-1					
$h_j X' (R')$	12	0	0	0					
$2 \cos \varphi (\pm 1 + 2 \cos \varphi)$	6	2	2	2					

Tableau 16

Table des caractères du groupe de symétrie infini $C_{2v}^9 (P_{na21})$. Les axes $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$, sont parallèles aux axes $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, de la maille

Forme α								
$\dot{\nu}_{cm}^{-1}$	45	56	58	61	79,5	80,5	82,5	83
Type	a_2	a_2	b_2	b_1	b_1	a_2	a_1	b_2
$\dot{\nu}_{cm}^{-1}$	100	100	101	106,5	118	118,5	121	
Type	b_1	b_2	a_1	a_2	a_1	b_1	b_2	
Forme β								
$\dot{\nu}_{cm}^{-1}$	25	37	55,5	57	77	77	77	84,5
Type	b_1	a_1 ou b_2	b_1	a_2	b_1	a_2	a_1	b_2
$\dot{\nu}_{cm}^{-1}$	105							
Type	a_1							

Tableau 17

Fréquences de diffusion Raman - d'après J.P. Mathieu [43]

tion dont 6 sont actifs et 12 pivotements dont 9 sont actifs en absorption infrarouge.

Les translations se manifestent sous forme de doublets avec une composante du moment dipolaire dirigée sur chacun des axes normaux à la translation. Les pivotements donnent une composante sur chacun des axes de la maille. Cette remarque permet de séparer les translations des pivotements.

II – Spectre Raman

Le spectre Raman de la résorcine a été fait par J.P. Mathieu [43]. Cet auteur a observé les fréquences indiquées dans le tableau 17. Les mesures ont été faites sur des monocristaux de formes α et β . Les groupes de raies au voisinage de 80, 100 et 120 cm^{-1} sont attribués aux trois librations principales et les fréquences à 45, 56, 58 et 61 cm^{-1} dans la forme α sont dues à des modes translationnels.

III – Spectre d'absorption infrarouge

III – 1 - Forme α

Dans un cristal ayant poussé en milieu aqueux, nous avons taillé trois lames parallèles aux plans de base (100), (010) et (001) de la maille élémentaire. Le champ électrique est orienté suivant chacun des axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

Les figures 46 - 47 et 48 représentent les coefficients d'absorption correspondants. Les maximums d'absorption observés sont rassemblés dans le tableau 18.

III – 2 - Forme β

Lorsque les lames taillées parallèlement aux plans (100), (010) et (001) sont portées à une température supérieure à 74° C, nous constatons que la transformation n'est pas instantanée et que de plus, elle s'accompagne d'une destruction des lames monocristallines. Ces

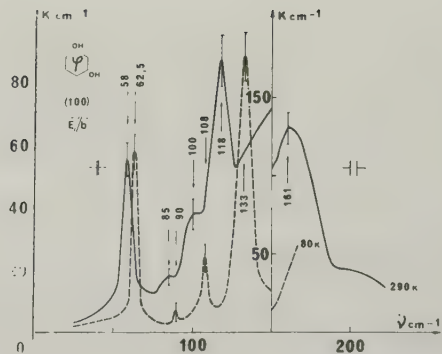
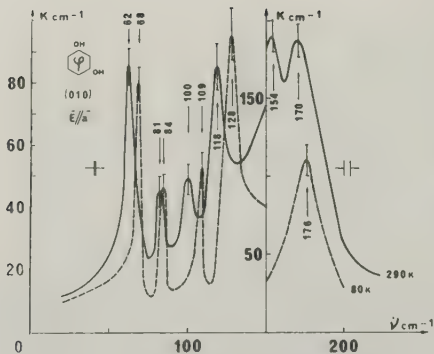


Fig. 46 : Coefficient d'absorption d'une lame (010) de résorcine α à 80 et 290 K, le champ électrique est orienté suivant l'axe a

Fig. 47 : Coefficient d'absorption d'une lame (100) de résorcine α à 80 et 290 K, le champ électrique est orienté suivant l'axe b

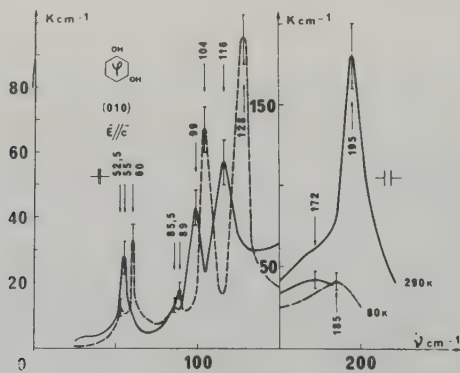


Fig. 48 : Coefficient d'absorption d'une lame (010) de résorcine α à 80 et 290 K, le champ électrique est orienté suivant l'axe c

$\begin{array}{c} \rightarrow \\ \text{E} \\ \parallel \\ \rightarrow \end{array} \text{a}$ fig. 46		$\begin{array}{c} \rightarrow \\ \text{E} \\ \parallel \\ \rightarrow \end{array} \text{b}$ fig. 47		$\begin{array}{c} \rightarrow \\ \text{E} \\ \parallel \\ \rightarrow \end{array} \text{c}$ fig. 48		Interprétation
300 K	80 K	300 K	80 K	300 K	80 K	
					52,5	$T'_b (a_1)$
		58		55		
			62,5		60	$T'_a (a_1)$
62	68					$T'_c (b_2)$ ou $T'_a (b_2)$
						$T'_b (b_1)$ ou $T'_c (b_1)$
81	84					
		85	90	85	89	} $R' (OW)$
100	109	100	108	99	104	} $R' (OU)$
118	128	118	133	116	128	} $R' (OV)$
154 } 170 }	176	161		172	185	} Internes
				195		

Tableau 18

Fréquences des maximums d'absorption de la résorcine α

dernières se transforment en poudre et l'étude en lumière polarisée devient impossible.

Nous avons fait le spectre de telles lames en lumière naturelle à la température de 84° C. Afin de s'assurer qu'il n'y avait pas de décomposition chimique, nous avons fait également : le spectre de pastilles de polyéthylène contenant de la résorcine et le spectre de la poudre seule et mélangée à de la vaseline. Les résultats obtenus sont identiques et rassemblés dans le tableau 19.

Pour rechercher la symétrie de ces vibrations, nous avons fabriqué le monocristal de résorcine β . Pour cela, il a suffi de maintenir la température du four inférieur (partie III paragraphe II - 1) légèrement au-dessus de 74° C. Les monocristaux obtenus sont limpides et présentent deux plans de clivage parallèles aux plans (100) et (010) [43]. Nous avons taillé trois lames parallèlement aux plans de base de la maille élémentaire comme dans la forme α . Le champ électrique est orienté suivant les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ de la maille.

Remarque

Lorsque l'on laisse refroidir le monocristal de résorcine β il subit une destruction semblable à celle qui se produit lorsque l'on porte le monocristal α à une température supérieure à 74° C. Des creusets de résorcine β éclatent au bout de quelques jours, lorsqu'ils sont maintenus à 20° C. Les paramètres de la maille et l'orientation des molécules ne sont plus les mêmes dans la forme β que dans la forme α (partie I tableau 1).

La transformation résorcine β en résorcine α n'étant pas instantanée, il est possible de tailler et polir les lames de résorcine β , disposant de quelques heures.

$\vec{E} // \vec{a}$	$\vec{E} // \vec{b}$	$\vec{E} // \vec{c}$	Poudre	Interprétation
38	38	51	37	$T'_a(b_2)$ et $T'_b(b_1)$
60			51,5	$T'_a(a_1)$
		68	60,5	$T'_b(b_1)$
71			71	} $R' (OW)$
	101	110	95	} $R' (OU)$
	142		116	$R' (OV)$
152			143	} Internes
162			154	}

Tableau 19

Fréquences des maximums d'absorption de la résorcine β
à la température de 357 K

IV – Interprétation

IV – 1 - Forme α

Le spectre de la solution de résorcine dans un solvant organique comme le benzène ne permet pas de faire la distinction entre les bandes d'absorption d'origine interne ou externe. La solubilité maximale de la résorcine dans le benzène est beaucoup trop faible pour qu'il y ait une absorption suffisante. Cependant l'influence de l'abaissement de la température permet de dire que les maximums observés à 154, 161, 170 et 195 cm^{-1} sont d'origine interne. Les autres maximums sont d'origine externe. L'attribution proposée en Raman est confirmée par notre étude.

Les pivotements autour des axes d'inertie de la molécule se situent successivement à :

- 116 et 118 cm^{-1} pour le pivotement autour de $\vec{OV}$
- 99 et 100 cm^{-1} pour le pivotement autour de $\vec{OU}$
- 81 et 85 cm^{-1} pour le pivotement autour de $\vec{OW}$.

L'abaissement de température produit une variation de fréquence d'environ 10 % (tableau 18). Chaque pivotement présente une composante suivant les axes de la maille. Les types de mouvements correspondants sont a_1 , b_1 et b_2 . Les translations des molécules se situent à 55, 58 et 62 cm^{-1} à 290 K et à 60; 62,5 et 68 cm^{-1} à 80 K. Il apparaît en outre un maximum d'absorption à $52,5\text{ cm}^{-1}$ de type a_1 . Comme nous n'observons que quatre translations sur les six possibles, nous ne pouvons pas faire d'attribution complète.

Les fréquences $52,5$ et 60 cm^{-1} peuvent être attribuées aux translations T'_b et T'_a des molécules suivant les axes $\vec{b}$ et $\vec{a}$ de la maille ; le maximum à $62,5\text{ cm}^{-1}$ peut être attribué à la translation T'_c ou T'_a de type b_2 , celui à 68 cm^{-1} à la translation T'_b ou T'_c de type b_1 .

IV - 2 - Forme β

Comme le montre le tableau 19, nous voyons que l'attribution est voisine de celle proposée pour la forme α . La seule différence réside dans l'abaissement des fréquences, tout comme l'a constaté J.P. Mathieu [43]. La plus grande différence se trouve avec le maximum d'absorption à 38 cm^{-1} .

D₁ - PARADICHLOROBENZENE

I - Généralités

A température ambiante (20° C), le paradichlorobenzène cristallise dans le système monoclinique (forme α) et possède le groupe de symétrie infini $C_{2h}^5 \left(P_{21/a} \right)$ avec deux molécules par maille [15]. A $30,8^\circ\text{ C}$, il subit une transformation du premier ordre et se présente sous la forme β triclinique avec une molécule par maille [27]. Le groupe de symétrie infini est $C_i^1 \left(P_1^- \right)$. Par suite de ce changement de structure, on devra s'attendre à une modification des spectres infra-

rouges en particulier à la disparition des raies de translation qui se manifestent dans la forme monoclinique.

II – Spectre Raman

Le spectre Raman du paradichlorobenzène a été étudié par différents auteurs. Ray [53] a repris ces études en faisant varier la température de l'échantillon. Aux températures de 45° C et 28° C, il observe des raies de diffusion à 17, 40, 50 et 83 cm^{-1} . Après avoir porté l'échantillon à la température de l'air liquide puis ramené à 28° C, il apparaît des raies dans le spectre à 13, 27, 52, 94 et 127 cm^{-1} . Aux températures de -100° C et -180° C, la raie à 52 cm^{-1} se dédouble et donne les composantes : 53 et 58 cm^{-1} à -100° C et, 55 et 61 cm^{-1} à -180° C. Nous pensons que l'immersion dans l'air liquide fait passer le paradichlorobenzène de la forme triclinique à la forme monoclinique. Ceci expliquerait le changement des fréquences de diffusion Raman.

III – Spectre d'absorption infrarouge

Sur la figure 49, nous avons représenté le coefficient d'absorption d'une lame taillée parallèlement au plan de clivage facile (001) du cristal. Lorsque le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant $\vec{b}$, nous avons un maximum d'absorption à 38, 56, 121 et 227 cm^{-1} . Lorsque $\vec{E}$ est orienté suivant $\vec{a}$, nous avons des maximums à 26, 121 et 232 cm^{-1} .

L'influence de la température est représentée sur les figures 50 et 51. Nous avons taillé deux lames parallèlement aux plans (001) et (010). Les absorptions 26, 38 et 56 cm^{-1} à 300 K deviennent 27, 44 et 64 cm^{-1} lorsque l'échantillon est refroidi à la température de l'azote liquide. L'étude est faite en lumière naturelle sur un interféromètre de Michelson [20], [21].

Sur la figure 52, nous avons représenté le coefficient d'absorption d'une solution de paradichlorobenzène dans du tétrachlorure de carbone, à une concentration de 0,3 g/cm^3 . L'épaisseur de la

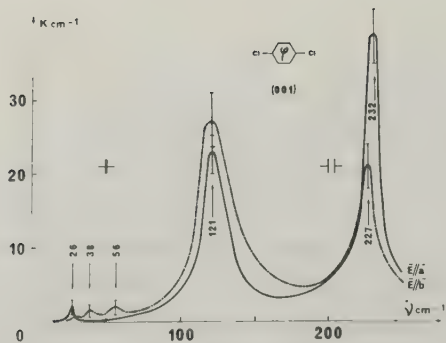


Fig. 49 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de paradichlorobenzène, le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$

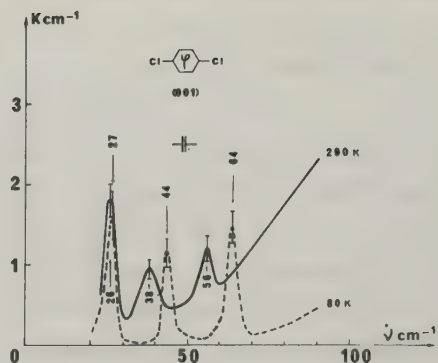


Fig. 50 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de paradichlorobenzène aux températures de 80 et 290 K. L'étude est faite en lumière naturelle

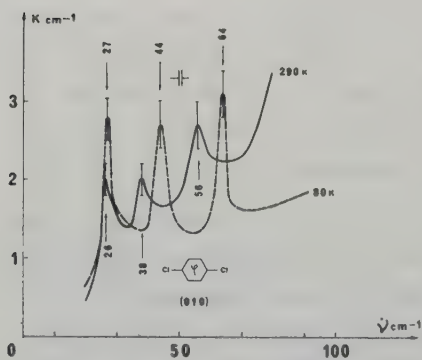


Fig. 51 : Coefficient d'absorption d'une lame (010) de paradichlorobenzène aux températures de 80 et 290 K. L'étude est faite en lumière naturelle

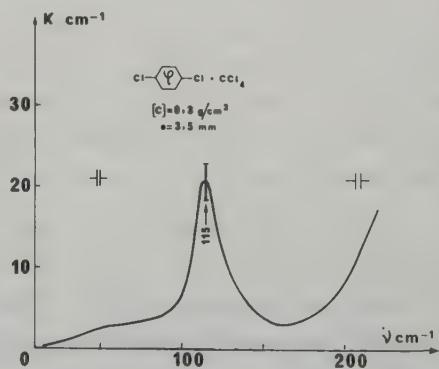


Fig. 52 : Coefficient d'absorption du paradichlorobenzène en solution dans le tétrachlorure de carbone

cuve est de 3,5 mm. Nous constatons un seul maximum d'absorption à 115 cm^{-1} . La figure 53, représente le coefficient d'absorption d'une lame (001) de paradichlorobenzène, en lumière polarisée à la température de 20 et 46° C . Les maximums d'absorption disparaissent à 46° C . Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 20.

Lame (001) fig.49		Lame (001) fig.50		Lame (010) fig.51		Solution fig.52	Interprétation
300 K	300 K	300 K	80 K	300 K	80 K	115	$T'_b(b_u)$ $T'_{ac}(a_u)$ $T'_{ac}(a_u)$ } Internes
$\vec{E} // \vec{a}$	$\vec{E} // \vec{b}$						
26		26 → 27		26 → 27			
	38	38 → 44		38 → 44			
	56	56 → 64		56 → 64			
121	121						
	227						
232							

Tableau 20

Fréquences des maximums d'absorption du paradichlorobenzène

IV – Interprétation

Le spectre d'absorption du paradichlorobenzène dans le tétrachlorure de carbone permet de séparer les vibrations externes des vibrations internes. Les maximums à 26, 38 et 56 cm^{-1} ne se retrouvent pas dans la solution (figure 52). Nous les attribuons à des modes de réseau. Le maximum d'absorption à 121 cm^{-1} se situe à 115 cm^{-1} lorsque le paradichlorobenzène est dissous dans le CCl_4 . Cette variation concorde avec l'étude de Pommez [52]. Cet auteur attribue l'absorption à 121 cm^{-1} à la vibration $\nu_{20'}$ du noyau. Le maximum à 227 cm^{-1} est égale-

ment d'origine interne et dû [52] à la vibration δ (C - X), où X représente ici le chlore. Les vibrations de réseau à 26, 38 et 56 cm^{-1} répondent au caractère de polarisation des raies de translation d'un cristal monoclinique dont le groupe de symétrie infini est C_{2h}^5 . Nous observons deux raies polarisées parallèlement à l'axe $\vec{b}$ (38 et 56 cm^{-1}) figure 49. Nous les attribuons aux mouvements de translation T'_{ac} des molécules dans le plan (010). Ces deux raies se manifestent lorsque le cristal est taillé parallèlement au plan (010). Ceci est certainement dû au fait que les échantillons utilisés sont épais (5 mm) et que le faisceau incident n'est plus cylindrique mais conique. Le champ électrique n'est plus parallèle au plan (010) et possède une composante suivant l'axe $\vec{b}$. La variation de fréquence lorsque l'on atteint la température de l'azote liquide est de 15 % environ, ce qui confirme leur nature "externe".

La troisième raie observée à 26 cm^{-1} est polarisée dans le plan (010) et correspond au mouvement de translation T'_b des molécules

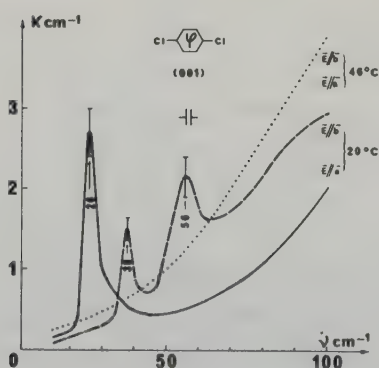


Fig. 53 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de paradichlorobenzène, en lumière polarisée aux températures de 20 et 46°C

le long de l'axe binaire. Cette raie se retrouve dans la lame (001), ce qui tendrait à prouver que la composante variable du moment dipolaire dans la direction $\vec{a}$ est très importante, comme dans le cas du naphthalène [74]. Il faut remarquer cependant que cette raie est très peu sensible aux variations de température. La raie Raman observée par Ray [53] vers 27 cm^{-1} varie peu avec la température, elle passe de 27 à 30 cm^{-1} , lorsque l'on abaisse la température de l'échantillon de 28°C à -180°C.

On sait qu'à 30,8° C, le paradichlorobenzène subit une transition du premier ordre qui le fait passer de la forme monoclinique dite α , à une forme triclinique dite β où les deux molécules de la maille monoclinique sont devenues parallèles, de telle sorte que la maille triclinique ne contient plus qu'une seule molécule. On doit donc s'attendre à voir disparaître les vibrations de translation. Par ailleurs, les paramètres de la maille se sont modifiés de quelques degrés pour les angles et de quelques dixièmes d'angströmes pour les longueurs [27], de telle sorte que le cristal se fractionne en domaines d'orientations légèrement différentes dont les dimensions sont de l'ordre du millimètre.

La figure 53 montre qu'un cristal maintenu 12 heures à 46°C voit sa transmission diminuer dans tout l'infrarouge lointain. On a réduit l'épaisseur et les trois bandes n'apparaissent plus. C'est un argument en faveur de leur attribution à des fréquences de translation.

Il resterait à expliquer l'origine du fond continu d'absorption qui apparaît lorsque l'on dépasse la température de la transition. Peut-être s'agit-il simplement de lumière diffusée par les domaines millimétriques.

En résumé, on observe trois raies dans la forme monoclinique du paradichlorobenzène et nous les attribuons aux vibrations de translation des molécules : T'_{ac} (56 cm⁻¹ et 38 cm⁻¹) ; T'_b (26 cm⁻¹). Leur polarisation est conforme à cette attribution. La position des deux premières raies varie de plus de 10 % lorsque l'on refroidit le cristal, mais la dernière est très peu sensible à la température, les trois raies disparaissent dans un fond continu d'absorption lorsque l'on passe à la forme β triclinique.

D₂ - PARACHLOROBROMOBENZENE

I - Généralités

Le parachlorobromobenzène cristallise dans le système monoclinique et possède le groupe de symétrie infini $C_{2h}^5 (P_{21/a})$. La maille élémentaire comporte deux molécules ($Z = 2$) [26]. Une telle structure qui se répète régulièrement, nécessite une molécule centrosymétrique.

Cette condition ne se vérifie pas dans le cas du parachlorobromobenzène. Hendriks suggéra que la symétrie du cristal était statistique, que la position des halogènes dans les molécules composant la structure était occupée en moyenne par le brome ou le chlore. Klug répéta l'expérience et aboutit au même résultat [34].

Le groupe de symétrie infini C_{2h}^5 permet de prévoir trois modes translationnels actifs en absorption infrarouge, bien que la symétrie ne soit pas régulière.

II - Spectre Raman

Le spectre Raman a été étudié par Korschunov [35]. Cet auteur observe des raies de diffusion à 7; 13; 22,4; 29,2; 41; 42,3; 44,7; 70 et 94 cm^{-1} , qu'il attribue : aux mouvements de translation (7, 13 et 29,2 cm^{-1}), aux pivotements des molécules autour des axes d'inertie $\overrightarrow{OU}$, $\overrightarrow{OV}$ et $\overrightarrow{OW}$ $\left[22,4 - 42,3 (\overrightarrow{OW}) ; 41 - 44,7 (\overrightarrow{OV}) \text{ et } 70 - 94 \text{ cm}^{-1} (\overrightarrow{OU}) \right]$.

III - Spectre d'absorption infrarouge

La figure 54 représente le coefficient d'absorption d'une lame taillée parallèlement au plan de clivage (001) du cristal. Le champ électrique est orienté suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$.

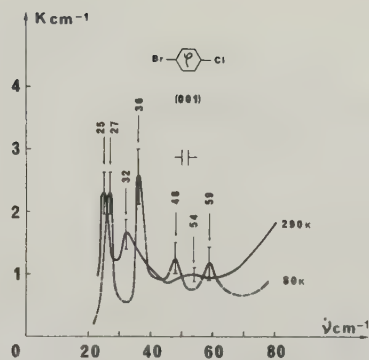
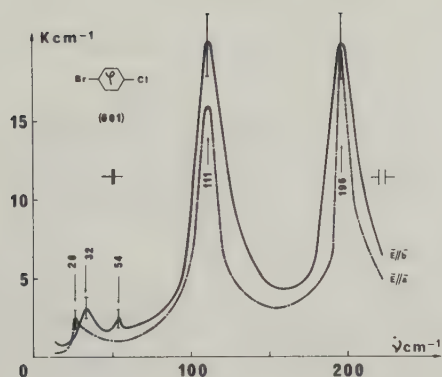


Fig. 54 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de parachlorobromobenzène, le champ électrique est orienté suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$

Fig. 55 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de parachlorobromobenzène aux températures de 80 et 290 K. L'étude est faite en lumière naturelle

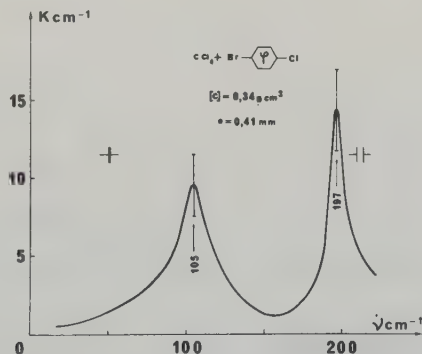
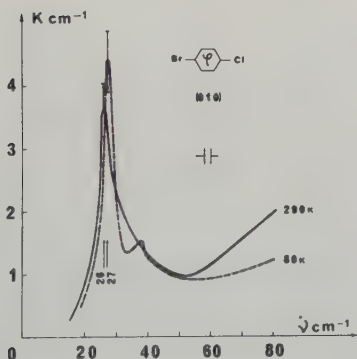


Fig. 56 : Coefficient d'absorption d'une lame (010) de parachlorobromobenzène aux températures de 80 et 290 K. L'étude est faite en lumière naturelle

Fig. 57 : Coefficient d'absorption du parachlorobromobenzène en solution dans le tétrachlorure de carbone

Les figures 55 et 56 représentent les coefficients d'absorption de deux lames taillées parallèlement aux plans (001) et (010) aux températures de 80 et 290 K. L'étude est faite en lumière naturelle sur un interféromètre de Michelson [20] [21] .

Sur la figure 57, nous avons tracé le coefficient d'absorption d'une solution de parachlorobromobenzène dans du tétrachlorure de carbone, à une concentration de $0,34 \text{ g/cm}^3$. Les maximums d'absorption observés sont rassemblés dans le tableau 21.

Lame (001) fig.54		Lame (001) fig.55		Lame (010) fig.56		Solution fig. 57	Interprétation
300 K	300 K	300 K	80 K	300 K	80 K		
$\vec{E} // \vec{a}$	$\vec{E} // \vec{b}$						
25		25	27	26	27		$T'_b(b_u)$
	32	32	36 48				$T'_{ac}(a_u)$
	54	54	59				$T'_{ac}(a_u)$
111	111					105	} Internes
196	196					197	

Tableau 21

Fréquences des maximums d'absorption du parachlorobromobenzène

IV - Interprétation

Les maximums à $105 \text{ et } 197 \text{ cm}^{-1}$ qui se manifestent dans la solution sont d'origine interne. Le premier correspond au maximum situé à 111 cm^{-1} dans le spectre du solide. Cette variation de fréquence est en accord avec celle observée par Pommeze [52] . Cet auteur l'attribue à la déformation du noyau ν_{20}' . Le second à 197 cm^{-1} est dû à la

vibration δ (C - X) où X est l'halogène : soit le chlore, soit le brome.

Les trois autres modes à 26, 32 et 54 cm^{-1} sont des modes de réseau. Ils ne se retrouvent pas dans le spectre de la solution et sont sensibles à la température. A 80 K, ils se situent à 27, 36 et 59 cm^{-1} . Le maximum large à 54 cm^{-1} à 300 K forme un doublet à 80 K (48 et 59 cm^{-1}). La composante à 48 cm^{-1} est peut-être due à un mode de libration.

Bien que le parachlorobromobenzène possède une symétrie statistique, les trois modes de réseau observés contribuent par leur polarisation à affirmer que ce composé possède le groupe de symétrie infini C_{2h}^5 .

COMPOSES AROMATIQUES COMPORTANT DEUX NOYAUX BENZENIQUES

A₁ - NAPHTALENE

I - Généralités

L'étude faite au laboratoire a porté sur des poudres [22] [23], des monocristaux. Nous avons utilisé de la lumière naturelle et de la lumière polarisée, d'abord à température ordinaire [72], et ensuite à température de l'azote liquide [24].

La structure du naphthalène a été décrite partie IV paragraphe VII - 1 et il est possible de prévoir l'activité des trois mouvements de translations optiques des molécules dans la maille élémentaire. Ils ont été schématisés par les figures 20 - b et 20 - c de la partie IV. Le mouvement 20 - b donne un moment dipolaire variable dirigé dans le plan (010) et les deux mouvements du type 20 - c donnent un moment dipolaire dirigé suivant l'axe binaire. Les deux premières études ont fait ressortir l'existence de deux bandes d'absorption et non de trois comme il était prévu.

Nous avons cherché à déterminer pourquoi la troisième raie

n'apparaissait pas. Tout d'abord la polarisation n'a pas révélé la superposition accidentelle de deux raies et enfin l'influence de la température n'a pas permis de séparer en doublet l'absorption à 98 cm^{-1} , ni n'a pas fait apparaître une structure de fréquence différente des deux autres. Pour terminer, nous avons essayé d'expliquer la polarisation de l'absorption à 66 cm^{-1} .

II – Spectre Raman

Kastler et Rousset [29] ainsi que Weulersse [69] indiquent trois doublets attribués aux librations autour de $\vec{OU}$: $109 - 127\text{ cm}^{-1}$; de $\vec{OV}$: $76 - 74\text{ cm}^{-1}$; de $\vec{OW}$: $54 - 46\text{ cm}^{-1}$. Les axes $\vec{OU}$, $\vec{OV}$ et $\vec{OW}$ sont les axes principaux d'inertie de la molécule (figure 66) et il n'est pas évident que les librations de la molécule liée dans un cristal moléculaire, se fassent autour de ces axes. Pawley [49] prévoit que les axes de rotation sont inclinés de 30° par rapport aux axes principaux $\vec{OV}$ et $\vec{OW}$.

III – Spectre d'absorption infrarouge

Sur les figures 58 et 59, nous avons représenté le coefficient d'absorption d'une lame taillée parallèlement au plan de clivage facile (001) du cristal, le champ électrique est orienté parallèlement à l'axe $\vec{b}$ et normalement à celui-ci.

Lorsque $\vec{E}$ est parallèle à $\vec{b}$, nous observons des absorptions à 98 , 192 et 213 cm^{-1} . Lorsque le champ électrique est perpendiculaire à $\vec{b}$, nous avons des absorptions à 66 , 174 et 213 cm^{-1} . Lorsque l'on abaisse la température du cristal jusqu'à la température de l'azote liquide, nous voyons (figures 60 et 61) que les absorptions à 66 et 98 cm^{-1} passent à 75 et 105 cm^{-1} , soit une variation de 13 et 9% respectivement. Cette variation importante nous permet de dire que ces deux raies sont dues à des vibrations de réseau. Les absorptions à 174 , 192 et 213 cm^{-1} sont d'origine interne. La figure 62 donne le coefficient d'absorption d'une solution de naphthalène dans le tétrachlorure

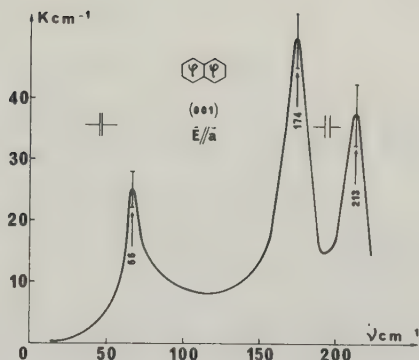
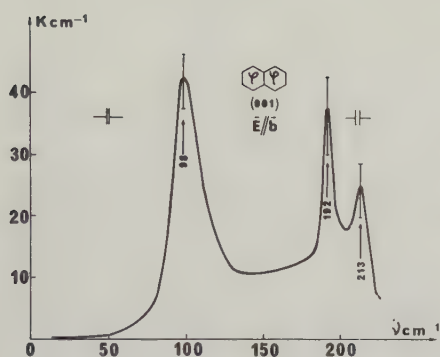


Fig. 58 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de naphtalène le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{b}$

Fig. 59 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de naphtalène le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{a}$

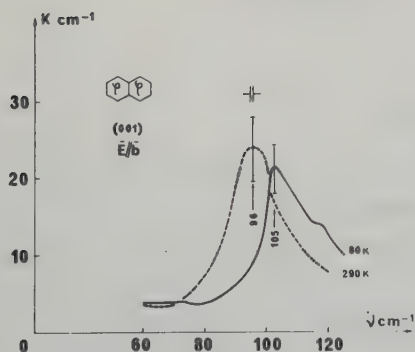


Fig. 60 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de naphtalène aux températures de 80 et 290K Le champ électrique $\vec{E}$ est parallèle à $\vec{b}$

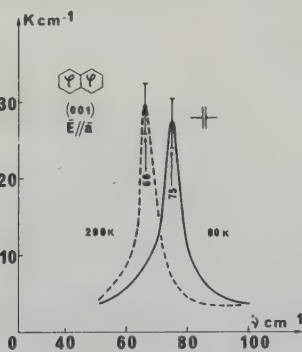


Fig. 61 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de naphtalène aux températures de 80 et 290K Le champ électrique $\vec{E}$ est parallèle à $\vec{a}$

de carbone. Le maximum des raies à 174, 192 et 213 cm^{-1} est centré autour de 182 cm^{-1} . Par abaissement de la concentration de la solution, il n'a pas été possible de résoudre ces trois raies.

L'absorption à 66 cm^{-1} est polarisée suivant l'axe $\vec{a}$ (figure 63) et n'a pas de composante lorsque $\vec{E}$ est perpendiculaire à $\vec{a}$. Il en est de même à la température de l'azote liquide (figure 64).

En conclusion, nous pouvons dire que le naphthalène possède deux bandes d'absorption infrarouge d'origine externe dont la position est très sensible aux variations de température et qui peuvent être attribuées à deux des trois modes translationnels actifs en absorption. Un des modes a une polarisation normale à l'axe binaire (66 cm^{-1}), l'autre est polarisé suivant l'axe $\vec{b}$ à 98 cm^{-1} .

L'absorption à 55 cm^{-1} signalée par Shimanouchi [25] n'a pas été retrouvée. Une étude précédente [72] avait révélé une série d'absorptions dans ce domaine, mais elles étaient certainement dues, soit à des impuretés, soit à des interférences multiples.

IV - Polarisation de la raie de translation parallèle à l'axe monoclinique à 66 cm^{-1}

IV - 1 - Modèle

IV - 1 - 1 - Modèle du cristal de naphthalène

L'existence d'un plan de clivage facile suivant la direction [001] de la maille monoclinique, indique que les molécules de naphthalène sont disposées en couches parallèles au plan (001) avec une densité d'empilement maximum. Nous pouvons schématiser le cristal de naphthalène en considérant les molécules situées dans cette couche. La maille élémentaire comporte deux molécules non équivalentes I et II (figure 65) [1]. Comme nous nous intéressons aux mouvements dits "externes" de ces molécules, c'est-à-dire aux mouvements d'ensemble des molécules, nous décomposerons ce réseau plan en deux sous-réseaux susceptibles de se déplacer l'un par rapport à l'autre.

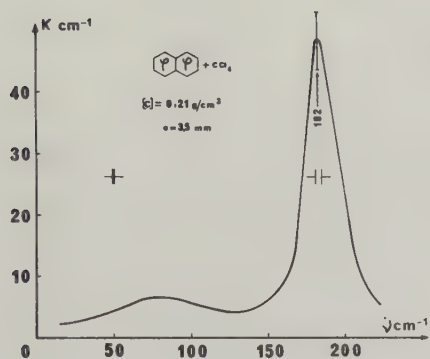


Fig. 62 : Coefficient d'absorption du naphthalène en solution dans le tétrachlorure de carbone

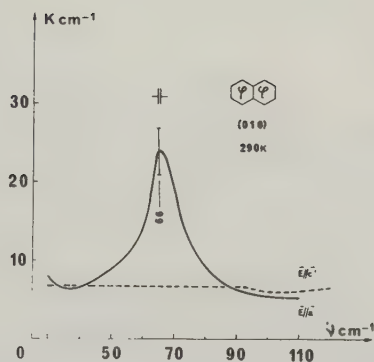


Fig. 63 : Coefficient d'absorption d'une lame (010) de naphthalène à 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{c}'$

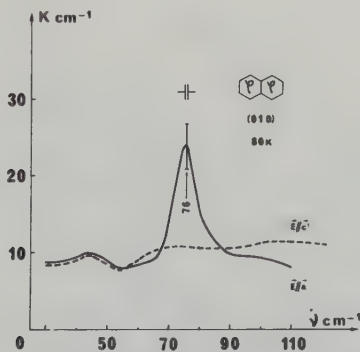


Fig. 64 : Coefficient d'absorption d'une lame (010) de naphthalène à 80 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{c}'$

Le premier sous-réseau comportera (figure 65) la molécule I et ses homologues III, V, VII d'indice impair ; le deuxième, les molécules II, IV, VI, VIII d'indice pair.

La molécule de naphthalène se polarise sous l'action d'un champ électrique et en première approximation, nous calculerons le champ électrique induit au centre de la molécule II lors du déplacement relatif du sous-réseau de molécules impaires par rapport au sous-réseau de molécules paires. Réciproquement, la molécule I se polarise sous l'action du champ électrique induit lors de ce même déplacement par le sous-réseau de molécules paires. Les molécules I et II constituent les deux molécules non équivalentes de la maille élémentaire et la somme de leurs moments dipolaires induits permet de rendre compte de la polarisation infrarouge de la raie de translation des molécules suivant l'axe binaire.

IV - 1 - 2 - Modèle de la molécule de naphthalène

La molécule de naphthalène possède un centre de symétrie et n'est donc pas porteuse de moment dipolaire permanent (figure 66). Dans un modèle très simplifié de la molécule, nous pouvons attribuer une charge négative $-q = -1,6 \cdot 10^{-19}$ cb aux atomes de carbone et une charge positive $+q$ aux atomes d'hydrogène. Pour respecter la neutralité de la molécule, nous supposerons que les atomes de carbone C_3 et C_8 ne portent aucune charge électrique. Les paires d'atomes C-H peuvent ainsi être assimilées à des dipôles et la molécule de naphthalène à un ensemble de 8 dipôles élémentaires.

Notation

Nous noterons par q_{ij} une charge j de la molécule i . Afin de calculer le champ électrique (ou sa variation) créé(e) en un point $P(x_p, y_p, z_p)$ de l'espace par l'ensemble des charges q_{ij} , il est utile d'exprimer les coordonnées de cette charge dans un système d'axes orthogonaux. Soient x_{ij}, y_{ij}, z_{ij} , les coordonnées de la charge q_{ij} dans le système d'axes $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ confondu avec le système de Robertson $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}')$

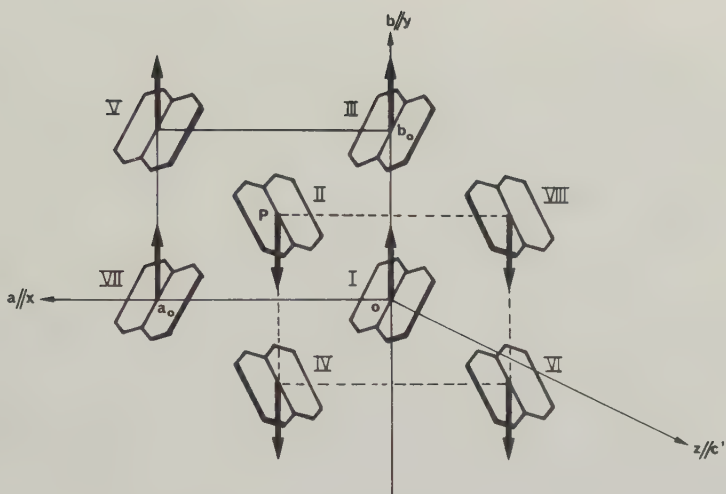


Fig. 65 : Représentation schématique d'un cristal de naphtalène

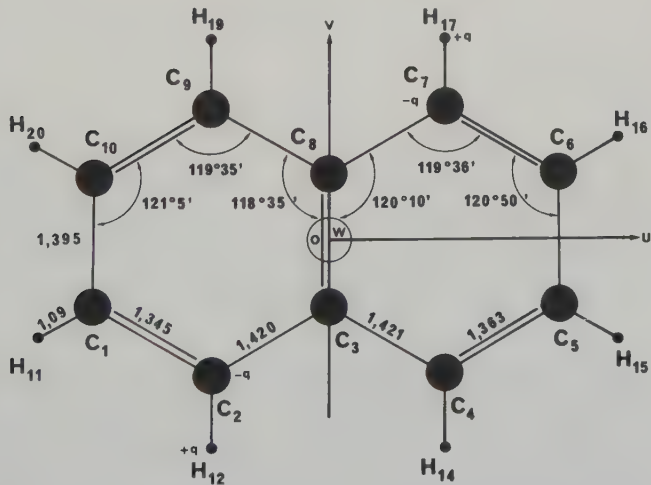


Fig. 66 : Modèle de la molécule de naphthalène

$\vec{c}$ étant perpendiculaire aux axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ [1]. Si $\vec{OU}$, $\vec{OV}$, $\vec{OW}$ désignent respectivement le grand axe, le petit axe et la normale à la molécule de naphthalène, les coordonnées u , v , w d'un atome dans ce système sont données par le tableau 22.

Les cosinus directeurs des axes $\vec{OU}$, $\vec{OV}$, $\vec{OW}$ dans le système d'axes $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ sont donnés par le tableau 23.

A l'aide de ce changement d'axes, nous obtenons les coordonnées x_{1j} , y_{1j} , z_{1j} des atomes de la molécule I dans le système d'axes $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ (tableau 24).

Les valeurs du tableau 24 diffèrent légèrement de celles que l'on obtient en transformant les données de la référence [1], dans le système d'axes $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ (tableau 25).

Cette différence provient du fait que nous avons utilisé les cosinus directeurs des axes $\vec{OU}$, $\vec{OV}$, $\vec{OW}$ dont la précision est inférieure à celle des diagrammes de densité électronique. Ceci présente peu d'inconvénient car les erreurs commises sur la position des hydrogènes sont beaucoup plus grandes. Le modèle a cependant l'avantage de conserver la symétrie.

IV - 2 - Potentiel

Le potentiel créé au point P (centre de la molécule II) par la distribution de charges attribuées aux atomes comporte :

- d'une part le potentiel créé par les charges de la molécule II
- d'autre part le potentiel créé par les charges des molécules I, III, V, VII.

Nous nous limiterons uniquement à l'action de ces quatre molécules voisines de II. Le potentiel

$$V_P = V_{II} + (V_I + V_{III} + V_V + V_{VII}) \quad \text{peut s'écrire}$$

$$V_P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{20} \frac{q_{2j}}{r_{2j}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=2n+1}^7 \sum_{j=1}^{20} \frac{q_{ij}}{r_{ij}} \quad (n=0,1,2,3) \quad (1)$$

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	H ₁₁	H ₁₂	H ₁₄	H ₁₅
u	- 2,412	- 1,234	0	1,229	2,399	- 3,353	- 1,234	1,229	3,341
v	- 0,697	- 1,400	- 0,697	- 1,368	- 0,697	- 1,246	- 2,324	- 2,458	- 1,245
w	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 22

Coordonnées des atomes de la molécule de naphthalène
dans le système d'axes moléculaires ($\vec{OU}$, $\vec{OV}$, $\vec{OW}$)

Les coordonnées des atomes C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, H₁₆, H₁₇, H₁₉, H₂₀, se déduisent des précédentes par inversion. Nous avons pris comme distance de la liaison C - H, d = 1,09 Å

	$\vec{OU}$	$\vec{OV}$	$\vec{OW}$
$\vec{x}$	- 0,4352	0,3222	0,8405
$\vec{y}$	- 0,2181	0,8705	- 0,4430
$\vec{z}$	0,8746	0,3713	0,3106

Tableau 23

Cosinus directeurs des axes $\vec{OU}$, $\vec{OV}$, $\vec{OW}$ dans le système d'axes ($\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$)

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	H ₁₁	H ₁₂	H ₁₄	H ₁₅
x _{1j}	0,826	0,089	- 0,222	- 0,971	- 1,266	1,059	- 0,206	- 1,320	- 1,850
y _{1j}	- 0,095	- 0,957	- 0,606	- 1,451	- 1,115	- 0,374	- 1,761	- 2,399	- 1,792
z _{1j}	- 2,371	- 1,606	- 0,262	0,560	1,835	- 3,400	- 1,953	0,150	2,452

Tableau 24

Coordonnées des atomes de la molécule I dans le système d'axes ($\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$)

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
x _{1j}	0,813	0,094	- 0,229	- 0,986	- 1,100
y _{1j}	- 0,091	- 0,959	- 0,611	- 1,482	- 1,120
z _{1j}	- 2,360	- 1,588	- 0,249	0,574	1,842

Tableau 25

Coordonnées des atomes de carbone de la molécule I dans le système d'axes ($\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$) [1]

avec $r_{ij} = \sqrt{(x_p - x_{ij})^2 + (y_p - y_{ij})^2 + (z_p - z_{ij})^2}$.

IV-3 - Champ électrique

Le champ électrique créé au point P dérive du potentiel V_p
 $\vec{E}_p = - \text{grad } V_p$

$$\vec{E}_p = \begin{cases} E_{x_p} = - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \sum_{i=2n+1}^7 \sum_{j=1}^{20} q_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \right]_P \\ E_{y_p} = - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \sum_{i=2n+1}^7 \sum_{j=1}^{20} q_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \right]_P \\ E_{z_p} = - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \sum_{i=2n+1}^7 \sum_{j=1}^{20} q_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \right]_P \end{cases} \quad (n=0, 1, 2, 3) \quad (2)$$

IV-4 - Variation du champ électrique

Le déplacement relatif $\vec{dr}$ (dx , dy , dz) des deux sous-réseaux provoque au point P une variation de champ électrique $\vec{dE}_p$ dont les composantes sont données par les relations (3) :

$$\begin{cases} dE_{x_p} = - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \sum_{i=2n+1}^7 \sum_{j=1}^{20} q_{ij} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) dx + \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) dy + \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) dz \right]_P \\ dE_{y_p} = - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \sum_{i=2n+1}^7 \sum_{j=1}^{20} q_{ij} \left[\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) dx + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) dy + \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) dz \right]_P \\ dE_{z_p} = - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \sum_{i=2n+1}^7 \sum_{j=1}^{20} q_{ij} \left[\frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) dx + \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) dy + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) dz \right]_P \end{cases} \quad (3)$$

Ceci peut s'écrire plus symboliquement :

$$\vec{dE}_P \left\{ \begin{array}{l} dE_{x_P} = \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} \right)_P dx + \left(\frac{\partial E_x}{\partial y} \right)_P dy + \left(\frac{\partial E_x}{\partial z} \right)_P dz \\ dE_{y_P} = \left(\frac{\partial E_y}{\partial x} \right)_P dx + \left(\frac{\partial E_y}{\partial y} \right)_P dy + \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} \right)_P dz \\ dE_{z_P} = \left(\frac{\partial E_z}{\partial x} \right)_P dx + \left(\frac{\partial E_z}{\partial y} \right)_P dy + \left(\frac{\partial E_z}{\partial z} \right)_P dz \end{array} \right. \quad (4)$$

IV - 5 - Polarisabilité de la molécule

La molécule II se polarise sous l'action du champ électrique induit par les molécules du sous-réseau impair. Si nous désignons par $\sigma_U, \sigma_V, \sigma_W$, les polarisabilités principales de la molécule dans le système d'axes moléculaires $(\vec{OU}, \vec{OV}, \vec{OW})$, le moment dipolaire $\vec{M}(M_U, M_V, M_W)$ est relié au champ électrique induit $\vec{E}(E_U, E_V, E_W)$ par la relation :

$$\vec{M} = [\sigma] \vec{E} \quad \text{ou} \quad \left\{ \begin{array}{l} M_U = \sigma_U E_U \\ M_V = \sigma_V E_V \\ M_W = \sigma_W E_W \end{array} \right. \quad (5)$$

Nous rapportons ces quantités au système d'axes $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$. Si $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ sont les cosinus directeurs des axes moléculaires dans le système $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ nous obtenons :

$$\begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix}_{II} = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_U \\ M_V \\ M_W \end{bmatrix}_{II} \quad (6)$$

qui compte-tenu des relations (4) et de

$$\begin{bmatrix} E_U \\ E_V \\ E_W \end{bmatrix}_{II} = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 \\ \alpha_3 & \beta_3 & \gamma_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}_{II} \quad (7)$$

nous donne

$$\begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix}_{II} = \begin{bmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \\ n_1 & n_2 & n_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}_{II} \quad (8)$$

avec

$$\begin{aligned}
 l_1 &= \alpha_1^2 \sigma_U + \alpha_2^2 \sigma_V + \alpha_3^2 \sigma_W \\
 l_2 &= \alpha_1 \beta_1 \sigma_U + \alpha_2 \beta_2 \sigma_V + \alpha_3 \beta_3 \sigma_W \\
 l_3 &= \alpha_1 \gamma_1 \sigma_U + \alpha_2 \gamma_2 \sigma_V + \alpha_3 \gamma_3 \sigma_W \\
 m_1 &= l_2 \\
 m_2 &= \beta_1^2 \sigma_U + \beta_2^2 \sigma_V + \beta_3^2 \sigma_W \\
 m_3 &= \beta_1 \gamma_1 \sigma_U + \beta_2 \gamma_2 \sigma_V + \beta_3 \gamma_3 \sigma_W \\
 n_1 &= l_3 \\
 n_2 &= m_3 \\
 n_3 &= \gamma_1^2 \sigma_U + \gamma_2^2 \sigma_V + \gamma_3^2 \sigma_W
 \end{aligned} \tag{9}$$

La molécule I placée en O se polarise sous l'action du champ électrique induit par le sous-réseau des molécules paires. Le moment dipolaire ainsi créé s'écrit :

$$\begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix}_I = \begin{bmatrix} l_1 & -l_2 & l_3 \\ -m_1 & m_2 & -m_3 \\ n_1 & -n_2 & n_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}_I \tag{10}$$

Puisque les molécules I et II se déduisent l'une de l'autre par symétrie autour de l'axe binaire, les nouveaux cosinus directeurs sont donnés par :

$$\begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\alpha_1 & -\alpha_2 & -\alpha_3 \\ \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ -\gamma_1 & -\gamma_2 & -\gamma_3 \end{bmatrix} \tag{11}$$

IV - 6 - Mouvement de translation des molécules de naphthalène dans la maille élémentaire

Nous supposons que les molécules des deux sous-réseaux sont réduites à leur centre de gravité repéré par les coordonnées x, y, z . A chacun des trois modes normaux de translation actifs en absorption, est associée une coordonnée normale q_i . Ces trois coordonnées s'expriment linéairement en fonction des coordonnées cartésiennes ci-après.

$$\begin{aligned}
 q_1 &= a_{1x}x + a_{1y}y + a_{1z}z \\
 q_2 &= a_{2x}x + a_{2y}y + a_{2z}z \\
 q_3 &= a_{3x}x + a_{3y}y + a_{3z}z
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

Dans le cas plus particulier qui nous intéresse, nous avons

$$\begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{1x} & 0 & a_{1z} \\ 0 & a_{2y} & 0 \\ a_{3x} & 0 & a_{3z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Le mode normal associé à la coordonnée q_2 est une translation des molécules le long de l'axe binaire. Les deux autres modes associés à q_1 et q_3 sont des translations dans le plan normal à l'axe binaire.

IV - 6 - 1 - Translation des molécules dans le plan normal à l'axe binaire

Le mode normal correspondant à la coordonnée q_1 sera tel que le déplacement $\vec{dr}$ de la molécule I aura pour composantes $\left(\frac{dx}{2}, 0, \frac{dz}{2}\right)$. Le mode considéré est un mode optique et la molécule II se déplacera de $-\vec{dr}$ $\left(\frac{-dx}{2}, 0, \frac{-dz}{2}\right)$.

Le moment dipolaire variable $\vec{dM}_p$ (dM_{xp} , dM_{yp} , dM_{zp}) créé au centre de la molécule II consécutif au déplacement $\vec{dr}$ du sous-réseau des molécules impaires est donné par les relations (13).

$$\begin{aligned}
 dM_{xp} &= l_1 \left[\left(\frac{\partial E_x}{\partial x} \right)_p \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_x}{\partial z} \right)_p \frac{dz}{2} \right] + l_2 \left[\left(\frac{\partial E_y}{\partial x} \right)_p \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} \right)_p \frac{dz}{2} \right] + \\
 &\quad l_3 \left[\left(\frac{\partial E_z}{\partial x} \right)_p \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_z}{\partial z} \right)_p \frac{dz}{2} \right] \\
 dM_{yp} &= m_1 \left[\left(\frac{\partial E_x}{\partial x} \right)_p \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_x}{\partial z} \right)_p \frac{dz}{2} \right] + m_2 \left[\left(\frac{\partial E_y}{\partial x} \right)_p \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} \right)_p \frac{dz}{2} \right] + \\
 &\quad m_3 \left[\left(\frac{\partial E_z}{\partial x} \right)_p \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_z}{\partial z} \right)_p \frac{dz}{2} \right] \\
 dM_{zp} &= n_1 \left[\left(\frac{\partial E_x}{\partial x} \right)_p \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_x}{\partial z} \right)_p \frac{dz}{2} \right] + n_2 \left[\left(\frac{\partial E_y}{\partial x} \right)_p \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} \right)_p \frac{dz}{2} \right] + \\
 &\quad n_3 \left[\left(\frac{\partial E_z}{\partial x} \right)_p \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_z}{\partial z} \right)_p \frac{dz}{2} \right]
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

Au centre de la molécule I, le moment dipolaire variable $\vec{dM}_0$ (dMx_0 , dMy_0 , dMz_0) est donné par les relations (14).

$$\begin{aligned} dMx_0 &= - \left[l_1 \left[\left(\frac{\partial Ex}{\partial x} \right)_0 \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial Ex}{\partial z} \right)_0 \frac{dz}{2} \right] + l_2 \left[\left(\frac{\partial Ey}{\partial x} \right)_0 \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial Ey}{\partial z} \right)_0 \frac{dz}{2} \right] - \right. \\ &\quad \left. l_3 \left[\left(\frac{\partial Ez}{\partial x} \right)_0 \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial Ez}{\partial z} \right)_0 \frac{dz}{2} \right] \right] - \\ dMy_0 &= + \left[m_1 \left[\left(\frac{\partial Ex}{\partial x} \right)_0 \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial Ex}{\partial z} \right)_0 \frac{dz}{2} \right] - m_2 \left[\left(\frac{\partial Ey}{\partial x} \right)_0 \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial Ey}{\partial z} \right)_0 \frac{dz}{2} \right] + \right. \\ &\quad \left. m_3 \left[\left(\frac{\partial Ez}{\partial x} \right)_0 \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial Ez}{\partial z} \right)_0 \frac{dz}{2} \right] \right] + \\ dMz_0 &= - \left[n_1 \left[\left(\frac{\partial Ex}{\partial x} \right)_0 \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial Ex}{\partial z} \right)_0 \frac{dz}{2} \right] + n_2 \left[\left(\frac{\partial Ey}{\partial x} \right)_0 \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial Ey}{\partial z} \right)_0 \frac{dz}{2} \right] - \right. \\ &\quad \left. n_3 \left[\left(\frac{\partial Ez}{\partial x} \right)_0 \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial Ez}{\partial z} \right)_0 \frac{dz}{2} \right] \right] \end{aligned} \quad (14)$$

Le champ électrique $\vec{E}$ et ses dérivées partielles par rapport à x , y et z font intervenir des quantités proportionnelles à

$$\frac{(x_P - x_{1j})}{r_{1j}}, \quad \frac{(y_P - y_{1j})}{r_{1j}} \text{ et } \frac{(z_P - z_{1j})}{r_{1j}}$$

qui représentent les cosinus directeurs de la direction r_{1j} . La direction r_{1j} joignant le point $P(x, y, z)$ à une charge q_{1j} de coordonnées x_{1j} , y_{1j} , z_{1j} de la molécule I est symétrique par rapport à l'axe binaire $\vec{b}$ de la direction r_{2j} joignant le point $O(0,0,0)$ à la charge q_{2j} de coordonnées x_{2j} , y_{2j} , z_{2j} de la molécule II. La charge q_{2j} se déduit de la charge q_{1j} par symétrie autour de l'axe binaire et glissement $\left(\frac{\vec{a}}{2}, \frac{\vec{b}}{2}, 0 \right)$. Les cosinus directeurs de la direction r_{2j} se déduisent de ceux de la direction r_{1j} par l'action de l'opérateur de symétrie C_2 .

Nous obtenons

$$\begin{bmatrix} \frac{x_0 - x_{2j}}{r_{2j}} & \frac{y_0 - y_{2j}}{r_{2j}} & \frac{z_0 - z_{2j}}{r_{2j}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{x_P - x_{1j}}{r_{1j}} \\ \frac{y_P - y_{1j}}{r_{1j}} \\ \frac{z_P - z_{1j}}{r_{1j}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{(x_P - x_{1j})}{r_{1j}} & \frac{(y_P - y_{1j})}{r_{1j}} & -\frac{(z_P - z_{1j})}{r_{1j}} \end{bmatrix} \quad (15)$$

avec

$$C_2 = \begin{bmatrix} \overline{100} \\ 010 \\ 00\overline{1} \end{bmatrix}$$

Les dérivées partielles de $\vec{E}$ (E_x , E_y , E_z) par rapport à x , y , z , font intervenir le carré ou les produits 2 à 2 des cosinus directeurs des directions r_{1j} ou r_{2j} . Ce qui nous permet d'en déduire les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E_x}{\partial x}\right)_P &= \left(\frac{\partial E_x}{\partial x}\right)_O ; \left(\frac{\partial E_x}{\partial y}\right)_P = -\left(\frac{\partial E_x}{\partial y}\right)_O ; \left(\frac{\partial E_x}{\partial z}\right)_P = \left(\frac{\partial E_x}{\partial z}\right)_O ; \left(\frac{\partial E_y}{\partial x}\right)_P = -\left(\frac{\partial E_y}{\partial x}\right)_O ; \\ \left(\frac{\partial E_y}{\partial y}\right)_P &= \left(\frac{\partial E_y}{\partial y}\right)_O ; \left(\frac{\partial E_y}{\partial z}\right)_P = -\left(\frac{\partial E_y}{\partial z}\right)_O ; \left(\frac{\partial E_z}{\partial x}\right)_P = \left(\frac{\partial E_z}{\partial x}\right)_O ; \left(\frac{\partial E_z}{\partial y}\right)_P = -\left(\frac{\partial E_z}{\partial y}\right)_O ; \\ \left(\frac{\partial E_z}{\partial z}\right)_P &= \left(\frac{\partial E_z}{\partial z}\right)_O \end{aligned} \quad (16)$$

La variation de moment dipolaire $\vec{dM}_O$ (dM_x_O , dM_y_O , dM_z_O) est donnée par les relations (17).

$$\begin{aligned} dM_{x_O} &= -\left\{ l_1 \left[\left(\frac{\partial E_x}{\partial x}\right)_P \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_x}{\partial z}\right)_P \frac{dz}{2} \right] + l_2 \left[\left(\frac{\partial E_y}{\partial x}\right)_P \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_y}{\partial z}\right)_P \frac{dz}{2} \right] + \right. \\ &\quad \left. l_3 \left[\left(\frac{\partial E_z}{\partial x}\right)_P \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_z}{\partial z}\right)_P \frac{dz}{2} \right] \right\} \\ dM_{y_O} &= -\left\{ m_1 \left[\left(\frac{\partial E_x}{\partial x}\right)_P \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_x}{\partial z}\right)_P \frac{dz}{2} \right] - m_2 \left[\left(\frac{\partial E_y}{\partial x}\right)_P \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_y}{\partial z}\right)_P \frac{dz}{2} \right] - \right. \\ &\quad \left. m_3 \left[\left(\frac{\partial E_z}{\partial x}\right)_P \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_z}{\partial z}\right)_P \frac{dz}{2} \right] \right\} \\ dM_{z_O} &= -\left\{ n_1 \left[\left(\frac{\partial E_x}{\partial x}\right)_P \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_x}{\partial z}\right)_P \frac{dz}{2} \right] + n_2 \left[\left(\frac{\partial E_y}{\partial x}\right)_P \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_y}{\partial z}\right)_P \frac{dz}{2} \right] + \right. \\ &\quad \left. n_3 \left[\left(\frac{\partial E_z}{\partial x}\right)_P \frac{dx}{2} + \left(\frac{\partial E_z}{\partial z}\right)_P \frac{dz}{2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

La variation du moment dipolaire total de la maille s'écrit

$$\begin{aligned} \vec{dM} &= \vec{dM}_P + \vec{dM}_O \quad \text{soit} \\ \vec{dM} &= \begin{bmatrix} dM_{x_O} = 0 \\ dM_{y_O} = \left[m_1 \left(\frac{\partial E_x}{\partial x}\right)_P + m_2 \left(\frac{\partial E_y}{\partial x}\right)_P + m_3 \left(\frac{\partial E_z}{\partial x}\right)_P \right] dx + \\ \left[m_1 \left(\frac{\partial E_x}{\partial z}\right)_P + m_2 \left(\frac{\partial E_y}{\partial z}\right)_P + m_3 \left(\frac{\partial E_z}{\partial z}\right)_P \right] dz \\ dM_{z_O} = 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (18)$$

Le moment dipolaire variable de la maille est orienté suivant l'axe binaire. Nous retrouvons ainsi le résultat de la théorie des groupes.

Remarque

Le mode normal correspondant à la coordonnée q_3 et orthogonal au mode défini par q_1 , sera tel que les déplacements des molécules I et II auront pour composantes $\left(\frac{dx}{2}, 0, -\frac{dz}{2}\right)$ et $\left(-\frac{dx}{2}, 0, \frac{dz}{2}\right)$.

Un calcul analogue au précédent montre que le moment dipolaire variable de la maille est encore dirigé suivant l'axe binaire.

IV - 6 - 2 - Translation des molécules suivant l'axe binaire

Le mouvement de translation des molécules le long de l'axe binaire correspond à un mouvement relatif des sous-réseaux de molécules paires ou impaires parallèlement à l'axe $\vec{b}$ de composantes $\vec{dr}$ (0, dy, 0). Nous affecterons par exemple un déplacement $(0, -\frac{dy}{2}, 0)$ au sous-réseau des molécules paires et un déplacement $(0, \frac{dy}{2}, 0)$ à l'autre. Le moment dipolaire variable créé au centre de la molécule II s'écrira donc :

$$\vec{dM}_P = \begin{cases} dMx_P = \left[l_1 \left(\frac{\partial Ex}{\partial y} \right)_P + l_2 \left(\frac{\partial Ey}{\partial y} \right)_P + l_3 \left(\frac{\partial Ez}{\partial y} \right)_P \right] \frac{dy}{2} \\ dMy_P = \left[m_1 \left(\frac{\partial Ex}{\partial y} \right)_P + m_2 \left(\frac{\partial Ey}{\partial y} \right)_P + m_3 \left(\frac{\partial Ez}{\partial y} \right)_P \right] \frac{dy}{2} \\ dMz_P = \left[n_1 \left(\frac{\partial Ex}{\partial y} \right)_P + n_2 \left(\frac{\partial Ey}{\partial y} \right)_P + n_3 \left(\frac{\partial Ez}{\partial y} \right)_P \right] \frac{dy}{2} \end{cases} \quad (19)$$

Au centre de la molécule I, nous aurons :

$$\vec{dM}_O = \begin{cases} dMx_O = \left[-l_1 \left(\frac{\partial Ex}{\partial y} \right)_P - l_2 \left(\frac{\partial Ey}{\partial y} \right)_P - l_3 \left(\frac{\partial Ez}{\partial y} \right)_P \right] \left(-\frac{dy}{2} \right) \\ dMy_O = \left[m_1 \left(\frac{\partial Ex}{\partial y} \right)_P + m_2 \left(\frac{\partial Ey}{\partial y} \right)_P + m_3 \left(\frac{\partial Ez}{\partial y} \right)_P \right] \left(-\frac{dy}{2} \right) \\ dMz_O = \left[-n_1 \left(\frac{\partial Ex}{\partial y} \right)_P - n_2 \left(\frac{\partial Ey}{\partial y} \right)_P - n_3 \left(\frac{\partial Ez}{\partial y} \right)_P \right] \left(-\frac{dy}{2} \right) \end{cases} \quad (20)$$

puisque $\left(\frac{\partial Ex}{\partial y} \right)_P = - \left(\frac{\partial Ex}{\partial y} \right)_O$; $\left(\frac{\partial Ey}{\partial y} \right)_P = \left(\frac{\partial Ey}{\partial y} \right)_O$; $\left(\frac{\partial Ez}{\partial y} \right)_P = \left(\frac{\partial Ez}{\partial y} \right)_O$

La variation du moment dipolaire total de la maille s'écrit :

$$\vec{dM} = \vec{dM}_P + \vec{dM}_O = \begin{cases} dM_x = \left[l_1 \frac{\partial E_x}{\partial y} + l_2 \frac{\partial E_y}{\partial y} + l_3 \frac{\partial E_z}{\partial y} \right] dy \\ dM_y = 0 \\ dM_z = \left[n_1 \frac{\partial E_x}{\partial y} + n_2 \frac{\partial E_y}{\partial y} + n_3 \frac{\partial E_z}{\partial y} \right] dy \end{cases} \quad (21)$$

Nous retrouvons le résultat connu de la théorie des groupes : le moment dipolaire total de la maille induit par le mouvement de translation des molécules le long de l'axe binaire, est situé dans le plan (010). De plus, nous pouvons trouver la valeur de l'angle θ que ce moment dipolaire fait avec $\vec{ox}$ par la relation :

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{dM_z}{dM_x} = \frac{n_1 \frac{\partial E_x}{\partial y} + n_2 \frac{\partial E_y}{\partial y} + n_3 \frac{\partial E_z}{\partial y}}{l_1 \frac{\partial E_x}{\partial y} + l_2 \frac{\partial E_y}{\partial y} + l_3 \frac{\partial E_z}{\partial y}} \quad (22)$$

IV - 7 - Application au cas d'un cristal de naphthalène

Pour trouver la valeur de θ , il est nécessaire de connaître la valeur des dérivées partielles $\frac{\partial E_x}{\partial y}$, $\frac{\partial E_y}{\partial y}$, $\frac{\partial E_z}{\partial y}$ au point P ou au point O. Pour cela, nous utiliserons les relations (3) qui s'écrivent :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E_x}{\partial y} \right)_P &= - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \sum_{i=2n+1}^7 \sum_{j=1}^{20} q_{ij} \frac{3(x_P - x_{ij})(y_P - y_{ij})}{[r_{ij}^2]^{5/2}} \\ \left(\frac{\partial E_y}{\partial y} \right)_P &= - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \sum_{i=2n+1}^7 \sum_{j=1}^{20} q_{ij} \frac{2(y_P - y_{ij})^2 - (x_P - x_{ij})^2 - (z_P - z_{ij})^2}{[r_{ij}^2]^{5/2}} \\ \left(\frac{\partial E_z}{\partial y} \right)_P &= - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \sum_{i=2n+1}^7 \sum_{j=1}^{20} q_{ij} \frac{3(y_P - y_{ij})(z_P - z_{ij})}{[r_{ij}^2]^{5/2}} \end{aligned} \quad (23)$$

$$\text{puisque } r_{ij} = \sqrt{(x_P - x_{ij})^2 + (y_P - y_{ij})^2 + (z_P - z_{ij})^2}$$

Les coordonnées des atomes sont celles du tableau 24.

Nous avons :
$$\left(\frac{\partial E_x}{\partial y}\right)_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} 5\,326.10^7 \text{ volts/m}^2$$

$$\left(\frac{\partial E_y}{\partial y}\right)_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} 1\,480.10^7 \text{ volts/m}^2$$

$$\left(\frac{\partial E_z}{\partial y}\right)_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} 44.10^7 \text{ volts/m}^2$$

Pour obtenir les valeurs de l_i , m_i , n_i , nous devons connaître les valeurs σ_U , σ_V , σ_W des polarisabilités principales de la molécule. Pour cela nous utiliserons une méthode analogue à celle de la partie V. Nous exprimons le moment dipolaire induit de la molécule, dans le système d'axes $(\vec{1}, \vec{2}, \vec{3})$ de l'ellipsoïde des indices.

La relation de Clausius Mossotti reliant la constante diélectrique relative ϵ_R à la polarisabilité σ_i d'un élément polarisable s'écrit :

$$\frac{\epsilon_R - 1}{\epsilon_R + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \sigma_i \quad (24)$$

où N_i est le nombre d'éléments polarisables par unité de volume.

La constante diélectrique ϵ_R est reliée à l'indice de réfraction par $\epsilon_R = n^2$. Si nous projetons la relation ci-dessus sur les trois axes principaux de l'ellipsoïde des indices, nous avons [60] :

$$\begin{aligned} \frac{\frac{n_1^2}{2} - 1}{\frac{n_1^2}{2} + 2} &= \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \sigma_1 \\ \frac{\frac{n_2^2}{2} - 1}{\frac{n_2^2}{2} + 2} &= \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \sigma_2 \\ \frac{\frac{n_3^2}{2} - 1}{\frac{n_3^2}{2} + 2} &= \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \sigma_3 \end{aligned} \quad (25)$$

où n_1 , n_2 , n_3 sont les indices de réfraction principaux du naphthalène dans le visible ; σ_1 , σ_2 , σ_3 sont les polarisabilités de la molécule

suivant les axes $\vec{1}$, $\vec{2}$, $\vec{3}$, de l'ellipsoïde des indices. Elles sont reliées à σ_U , σ_V et σ_W par les relations :

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \alpha_1^2 \sigma_U + \alpha_2^2 \sigma_V + \alpha_3^2 \sigma_W \\ \sigma_2 &= \beta_1^2 \sigma_U + \beta_2^2 \sigma_V + \beta_3^2 \sigma_W \\ \sigma_3 &= \gamma_1^2 \sigma_U + \gamma_2^2 \sigma_V + \gamma_3^2 \sigma_W \\ \alpha_1 \gamma_1 \sigma_U + \alpha_2 \gamma_2 \sigma_V + \alpha_3 \gamma_3 \sigma_W &= 0\end{aligned}\tag{26}$$

Désignons par ν le nombre de mailles par unité de volume et par Z le nombre de molécules dans la maille. Le nombre d'éléments polarisables par unité de volume s'écrit $N_i = \nu Z$. Le volume de la maille est de $362 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ et elle possède deux molécules soit :

$$\sum_i N_i = \frac{2}{362} 10^{30} \text{ m}^{-3}$$

Nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}\frac{2 \cdot 10^{30}}{3\epsilon_0 \cdot 362} [\alpha_1^2 \sigma_U + \alpha_2^2 \sigma_V + \alpha_3^2 \sigma_W] &= \frac{n_1^2 - 1}{n_2^2 + 2} \\ \frac{2 \cdot 10^{30}}{3\epsilon_0 \cdot 362} [\beta_1^2 \sigma_U + \beta_2^2 \sigma_V + \beta_3^2 \sigma_W] &= \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \\ \frac{2 \cdot 10^{30}}{3\epsilon_0 \cdot 362} [\gamma_1^2 \sigma_U + \gamma_2^2 \sigma_V + \gamma_3^2 \sigma_W] &= \frac{n_3^2 - 1}{n_3^2 + 2} \\ \alpha_1 \gamma_1 \sigma_U + \alpha_2 \gamma_2 \sigma_V + \alpha_3 \gamma_3 \sigma_W &= 0\end{aligned}\tag{27}$$

Ici nous avons :

$$\begin{aligned}n_1 &= 1,442 ; n_2 = 1,775 ; n_3 = 1,932 \\ \alpha_1 &= 0,046 ; \alpha_2 = 0,437 ; \alpha_3 = -0,897 \\ \beta_1 &= 0,219 ; \beta_2 = 0,876 ; \beta_3 = 0,430 \\ \gamma_1 &= 0,974 ; \gamma_2 = 0,200 ; \gamma_3 = 0,038\end{aligned}$$

La résolution des équations donne à un facteur constant près $\left(\frac{2 \cdot 10^{30}}{3\epsilon_0 \cdot 362} \right)$

$$\sigma_U = 0,248 \text{ F.m}^2 ; \sigma_V = 0,213 \text{ F.m}^2 ; \sigma_W = 0,109 \text{ F.m}^2 .$$

Avec cette série de valeurs, la dernière équation est sensiblement vérifiée.

Les relations (9) donnent :

$$l_1 = 0,145 \text{ F.m}^2 ; m_1 = l_2 ; n_1 = l_3$$

$$l_2 = 0,048 \text{ F.m}^2 ; m_2 = 0,208 \text{ F.m}^2 ; n_2 = m_3$$

$$l_3 = 0,035 \text{ F.m}^2 ; m_3 = 0,010 \text{ F.m}^2 ; n_3 = 0,225 \text{ F.m}^2$$

et la relation (22) devient :

$$\theta = - 0,12275 \text{ soit } \theta \simeq - 7^\circ .$$

Le moment dipolaire total de la maille est pratiquement parallèle à l'arête $\vec{a}$. Expérimentalement nous avons observé (figure 59) une absorption à 66 cm^{-1} polarisée suivant $\vec{a}$.

A₂-2-METHYLNAPHTALENE

I - Généralités

Le 2-méthylnaphtalène cristallise dans le système monoclinique et possède le groupe de symétrie infini $C_{2h}^5 (P_{21/a})$. La maille élémentaire contient quatre molécules [30]. Le tableau 6 (partie IV - paragraphe V - 1 - 2) permet de prévoir que seuls trois modes translationnels parmi les neuf possibles, sont actifs en absorption infrarouge. Ils se répartissent en $2a_u$ et $1b_u$.

II - Spectre Raman

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de raies dont les fréquences soient inférieures à 150 cm^{-1} et attribuables à des mouvements de réseau.

III – Spectre d'absorption infrarouge

Les cristaux ont été fabriqués à l'aide du dispositif décrit partie III - paragraphe II - 1 - 5. Les cristaux obtenus possèdent un plan de clivage suivant la direction $[001]$ et nous avons fait le spectre de cette lame en orientant le champ électrique, suivant l'axe de symétrie binaire et normalement à celui-ci - figures 67 et 68. La figure 69 représente le coefficient d'absorption d'une solution de 2-méthylnaphtalène dans du tétrachlorure de carbone. Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau 26.

$\vec{E} // \vec{b}$ fig.67		$\vec{E} // \vec{a}$ fig.68		Solution fig.69	Interprétation
290 K	80 K	290 K	80 K	133 194	$T'_{ac} (a_u)$ $T'_b (b_u)$ $T'_{ac} (a_u)$ } Internes
38 → 48		59 → 65			
84 → 93		99 → 100			
122 → 128		110 → 115			
141 → 145		141 → 145			
		196			

Tableau 26

Fréquences des maximums d'absorption du 2-méthylnaphtalène

IV – Interprétation

La solution fait apparaître un maximum large centré vers 133 cm^{-1} . Nous pensons qu'il comprend les absorptions relevées à 122 et 141 cm^{-1} dans le spectre du solide et, peut-être les maximums situés à 99 et 110 cm^{-1} . Cela prouverait que ces deux fréquences sont

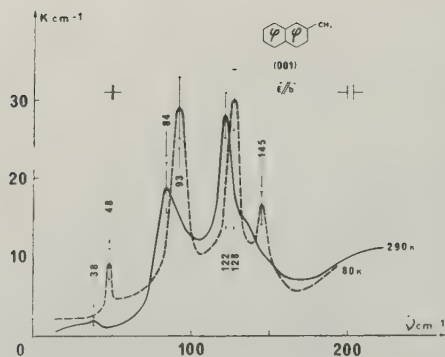


Fig. 67 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de 2-méthyl-naphtalène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe b

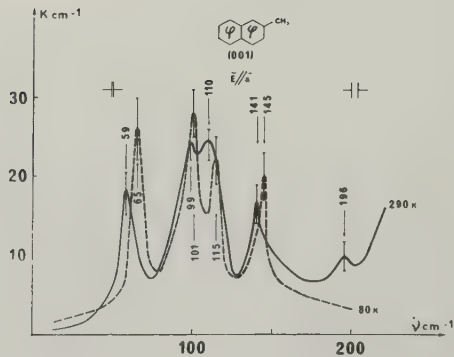


Fig. 68 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de 2-méthyl-naphtalène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe a

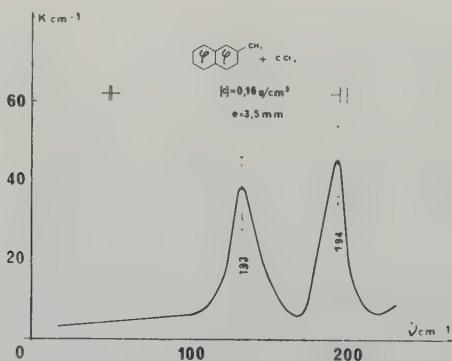


Fig. 69 : Coefficient d'absorption du 2-méthyl-naphtalène en solution dans le tétrachlorure de carbone

sensibles à l'action du solvant. Par contre, elles sont peu sensibles à l'abaissement de température (100 et 115 cm^{-1} à 80 K). L'absorption à 196 cm^{-1} se retrouve à 194 cm^{-1} dans le spectre de la solution. Ces fréquences sont de nature interne.

Les seuls modes de réseau se situent à 38, 59 et 84 cm^{-1} . Ils n'apparaissent pas en solution et à température de l'azote liquide, ils se situent à 48, 65 et 93 cm^{-1} . La polarisation de ces modes est conforme à la théorie des groupes : deux modes a_u à 38 et 84 cm^{-1} polarisés suivant $\vec{b}$ et un mode b_u à 59 cm^{-1} polarisé suivant $\vec{a}$ dans le plan normal à l'axe binaire.

L'abaissement de la symétrie de la molécule, située en position générale dans la maille et l'augmentation de la masse moléculaire conduisent à des fréquences d'absorption plus basses que dans le cas du naphthalène.

A_3 - 2-3-DIMETHYLNAPHTALENE

I - Généralités

Le 2-3-diméthylnaphtalène semble cristalliser dans le système monoclinique et posséder le groupe de symétrie infini $C_{2h}^5 (P_{21/a})$, tout comme le naphthalène. La structure exacte n'est pas connue avec précision. Seules les études de Tomczak et Tramer [64] nous donnent quelques indications sur la structure. Le cristal possède un excellent plan de clivage. L'examen au microscope polarisant en lumière convergente d'une lame monocristalline parallèle à ce plan de clivage, révèle une figure d'interférences inclinée.

Le plan optique est perpendiculaire au plan de clivage. En inclinant la lame sur la platine du microscope, on constate que le plan des axes optiques coïncide avec le plan de symétrie que l'on détermine par biréfringence. Cela prouverait que le plan optique est perpendiculaire à l'axe binaire du cristal monoclinique, tout comme dans le cas du naphthalène.

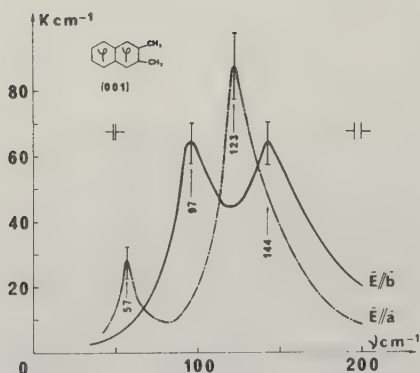


Fig. 70 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de 2-3-diméthylnaphtalène, le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$

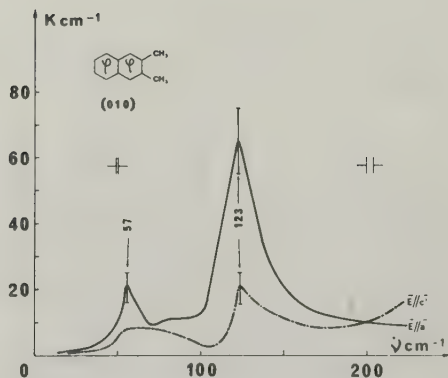


Fig. 71 : Coefficient d'absorption d'une lame (010) de 2-3-diméthylnaphtalène, le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$

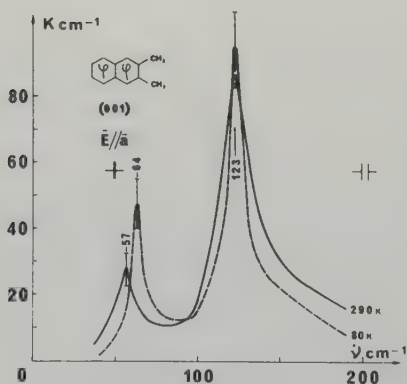


Fig. 72 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de 2-3-diméthylnaphtalène à 80 et 290 K Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{a}$

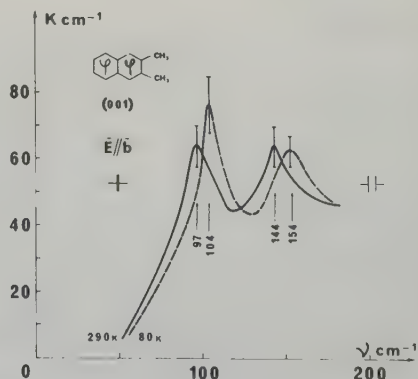


Fig. 73 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de 2-3-diméthylnaphtalène à 80 et 290 K Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{b}$

II – Spectre Raman

Nous n'avons pas trouvé de données dans la littérature, relatives aux raies Raman de basse fréquence.

III – Spectre d'absorption infrarouge

La figure 70 représente le coefficient d'absorption d'une lame (001) taillée parallèlement au plan de clivage, lorsque le champ électrique est orienté suivant l'axe binaire $\vec{b}$ et suivant $\vec{a}$.

Sur la figure 71, nous retrouvons le coefficient d'absorption d'une lame (010) taillée perpendiculairement à l'axe binaire $\vec{b}$. Le champ électrique est orienté suivant $\vec{a}$ et $\vec{c}'$ ($\vec{c}'$ normal à $\vec{a}$ et $\vec{b}$).

Figures 72 et 73, nous avons représenté le coefficient d'absorption d'une lame (001), aux températures de 80 et 290 K. Le champ électrique est orienté successivement suivant $\vec{a}$ et $\vec{b}$. La figure 74, donne le coefficient d'absorption d'une solution de 2-3-diméthylnaphtalène dans le tétrachlorure de carbone, pour une concentration de 0,10 g par cm^3 . Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau 27.

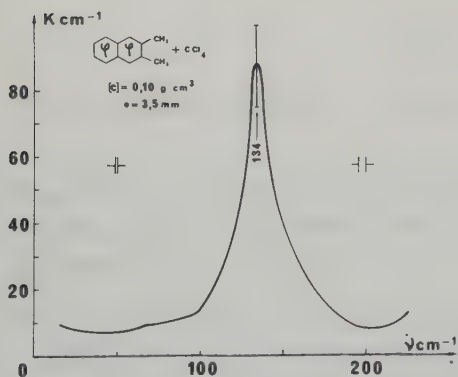


Fig. 74 : Coefficient d'absorption du 2-3-diméthylnaphtalène en solution dans le tétrachlorure de carbone

IV – Interprétation

Lorsque le champ électrique est orienté suivant l'axe binaire $\vec{b}$, nous avons des absorptions à 97 et 144 cm^{-1} qui passent à 104 et 154 cm^{-1} (figure 73) lors de l'abaissement de température de 290 à 80 K. Ces maximums sont dus à des modes de réseau (a_u). Lorsque le champ électrique est parallèle à l'axe $\vec{a}$, l'absorption à 57 cm^{-1}

passe à 64 cm^{-1} lors du refroidissement, tandis que l'absorption à 123 cm^{-1} ne subit aucun changement de fréquence. Nous attribuons le maximum à 57 cm^{-1} au mode de réseau b_u et celui à 123 cm^{-1} à un mode interne. Il est polarisé dans le plan (010) avec une composante maximale suivant $\vec{a}$. Il en est de même pour le mode b_u à 57 cm^{-1} .

Lame (001)				Lame (010)		Solution	Interprétation
$\vec{E} // \vec{a}$		$\vec{E} // \vec{b}$		$\vec{E} // \vec{a}$	$\vec{E} // \vec{c'}$	fig.74	
300 K	80 K	300 K	80 K	300 K	300 K		
fig.70 et 72	fig.72	fig.70 et 73	fig.70	fig.71	fig.71		
57 → 64				57			
123	123			123	123	134	
		97 → 104					$T'_b(b_u)$
							$T'_{ac}(a_u)$
							Interne
		144 → 154					$T'_{ac}(a_u)$

Tableau 27

Fréquences des maximums d'absorption du 2-3-diméthylnaphtalène

Le maximum à 134 cm^{-1} trouvé dans le spectre de la solution correspond au mode interne à 123 cm^{-1} . Nous remarquons un changement de fréquence analogue à celui observé dans le cas du paradichlorobenzène.

Les propriétés optiques laissent prévoir une structure monoclinique pour le 2-3-diméthylnaphtalène, analogue à celle du naphthalène. Les trois modes de réseau observés à 57, 97 et 144 cm^{-1} contribuent à renforcer cette hypothèse, surtout que le mode b_u à 57 cm^{-1} est polarisé le long de l'axe $\vec{a}$, comme dans le cas du naphthalène [74]. Il reste à vérifier par diffraction des rayons X, que le 2-3-diméthylnaphtalène possède le groupe de symétrie infini C_{2h}^5 .

A₄ - 2-6-DIMETHYLNAPHTALENE

I - Généralités

Le 2-6-diméthylnaphtalène cristallise dans le système orthorhombique et possède le groupe de symétrie infini $D_{2h}^{15} (P_{bca})$. La maille élémentaire comporte quatre molécules [31]. D'après le tableau 10 (partie IV - paragraphe VI - 3), nous voyons que seules les translations sont actives en absorption infrarouge et se répartissent en $2b_{1u}$, $2b_{2u}$ et $2b_{3u}$. Chaque mouvement de translation des molécules le long d'un des axes de la maille donne deux composantes du moment dipolaire dirigées chacune suivant un des axes normaux à l'axe suivant lequel s'effectue la translation. Le tableau 32 dressé dans le cas du fluorène est ici valable.

II - Spectre Raman

Les seules raies que nous ayons pu trouver dans la littérature sont relatives aux vibrations internes à 170, 208 et 325 cm^{-1} .

III - Spectre d'absorption infrarouge

Nous avons taillé trois lames parallèles aux plans cristallographiques (100), (010) et (001) et nous avons orienté le champ électrique suivant les trois axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Le coefficient d'absorption correspondant est représenté sur les figures 75, 76 et 77.

La figure 78 représente le coefficient d'absorption d'une solution de 2-6-diméthylnaphtalène dans le tétrachlorure de carbone pour une concentration de 0,13 g/cm^3 . Les fréquences des maximums d'absorption sont représentées dans le tableau 28.

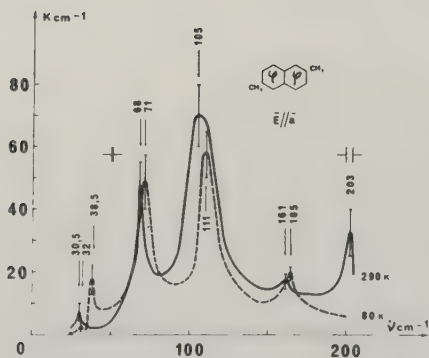


Fig. 75 : Coefficient d'absorption d'un monocristal de 2-6-diméthyl-naphtalène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{a}$

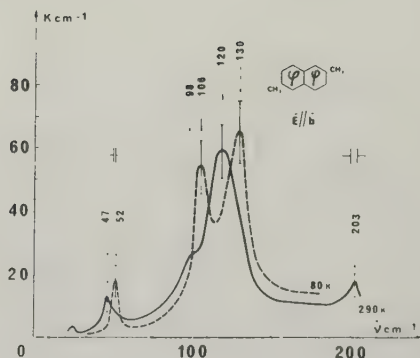


Fig. 76 : Coefficient d'absorption d'un monocristal de 2-6-diméthyl-naphtalène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{b}$

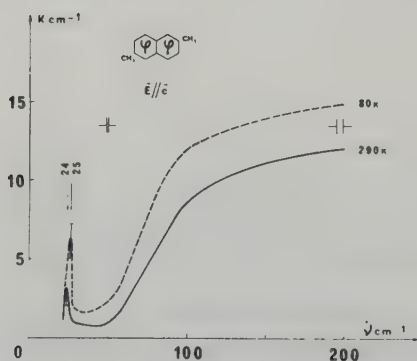


Fig. 77 : Coefficient d'absorption d'un monocristal de 2-6-diméthyl-naphtalène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{c}$

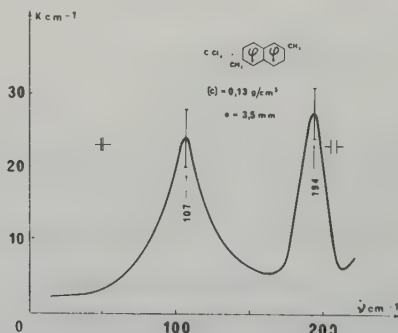


Fig. 78 : Coefficient d'absorption du 2-6-diméthylnaphtalène en solution dans le tétrachlorure de carbone

$\vec{E} // \vec{a}$ fig. 75		$\vec{E} // \vec{b}$ fig. 76		$\vec{E} // \vec{c}$ fig. 77		Solution fig. 78	Interprétation
300 K	80 K	300 K	80 K	300 K	80 K		
30,5 → 32 → 38,5				24 → 25			$T'_b(b_{1u})$
		47 → 52,5					$T'_c(b_{3u})$
68 → 71							$T'_c(b_{2u})$
105 → 111		98 → 106				107	$T'_b(b_{3u})$
161 → 165		120 → 130				194	$T'_a(b_{2u})$
203							} Internes

Tableau 28

Fréquences des maximums d'absorption du 2-6-diméthylnaphtalène

IV – Interprétation

Le maximum large vers 107 cm^{-1} observé dans le spectre de la solution correspond aux absorptions à 105 et 120 cm^{-1} relevées dans le spectre du solide. Nous attribuons ces deux maximums à des raies internes bien qu'elles soient sensibles à l'abaissement de température (111 et 130 cm^{-1} à 80 K). Les autres fréquences à 24 ; $30,5$; 47 ; 68 et 98 cm^{-1} n'apparaissent pas en solution et nous les attribuons à des modes de réseau. Lorsque l'on abaisse la température à 80 K , ces fréquences se situent à 25 ; $38,5$; $52,5$; 72 et 106 cm^{-1} .

La polarisation du maximum d'absorption à 98 cm^{-1} (b_{2u}) permet de l'attribuer au mouvement de translation T'_a des molécules, le long de l'axe $\vec{a}$; on note une variation de moment dipolaire suivant

les axes $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Remarquons que nous n'observons pas la composante suivant l'axe $\vec{c}$ (b_{1u}).

La translation T'_b donne deux composantes à 68 cm^{-1} (b_{3u}) et 24 cm^{-1} (b_{1u}). Enfin T'_c se retrouve suivant $\vec{a}$ et $\vec{b}$ à $30,5 \text{ cm}^{-1}$ (b_{3u}) et 47 cm^{-1} (b_{2u}).

Le maximum d'absorption à 32 cm^{-1} qui apparaît à 80 K ne peut être considéré comme mode translationnel. Peut-être s'agit-il d'un pivotement ?

Le spectre d'absorption du 2-6-diméthylnaphtalène présente une grande analogie avec celui du naphtalène. En effet, nous observons des fréquences d'absorption d'origine translationnelle à 68 et 98 cm^{-1} comparables à celles observées à 66 et 96 cm^{-1} dans le cas du naphtalène. L'augmentation de la symétrie de la maille provoque le dédoublement de ces fréquences et nous observons un mode translationnel T'_c à $30,5 - 47 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas du 2-6-diméthylnaphtalène, alors que nous n'avions observé qu'un seul mode translationnel T'_{ac} dans le cas du naphtalène.

B - BIPHENYLE

I - Généralités

Le biphenyle cristallise dans le système monoclinique et la maille élémentaire contient deux molécules liées par un axe binaire hélicoïdal. Le groupe de symétrie infini auquel appartient ce cristal est C_{2h}^5 . Il est possible de prévoir l'activité en absorption infrarouge de trois fréquences de translation, dont deux sont polarisées suivant l'axe binaire et la troisième est située dans le plan (010).

II – Spectre Raman et diffraction des neutrons

Le spectre de diffusion Raman a été étudié par divers auteurs [2] [16] [17] p. 42. Les résultats ne concordent que pour les raies à 55 et 92 cm^{-1} . Une étude plus récente [36] par diffraction de neutrons lents confirme ces résultats et révèle de nouvelles fréquences : . à 30 et 39 cm^{-1} et attribuées par l'auteur aux pivotements des molécules autour de $\overrightarrow{OW}$,

Rappelons les fréquences à 53 et 46 cm^{-1} dues aux pivotements autour de $\overrightarrow{OV}$ et celles à 85 et 74 cm^{-1} dues aux pivotements autour de $\overrightarrow{OU}$.

. à 63 et 74 cm^{-1} et attribuées au mode interne ν_{15} , correspondant à l'antirotation.

III – Spectre d'absorption infrarouge

Lors d'une étude précédente [72], nous avons observé un maximum d'absorption large vers 70 cm^{-1} , lorsque le champ électrique du rayonnement incident est perpendiculaire à l'axe de symétrie binaire $\vec{b}$. La lame est taillée parallèlement au plan de clivage parfait du cristal (001).

Afin de préciser cette étude, nous avons examiné l'influence de la température et recherché s'il n'était pas possible de résoudre en plusieurs composantes, le maximum d'absorption vers 70 cm^{-1} .

Nous avons taillé trois lames parallèles aux plans cristallographiques (100), (010) et (001). Le champ électrique est orienté suivant les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

Les figures 79, 80 et 81 représentent le coefficient d'absorption du biphenyle lorsque le champ électrique de la radiation incidente est parallèle aux axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

Nous avons effectué deux mesures, l'une à la température ambiante et l'autre à la température de l'azote liquide. Lorsque le champ électrique $\vec{E}$ est parallèle à l'axe $\vec{a}$, nous voyons que le maximum large situé vers 70 cm^{-1} à température ordinaire, se résout mal à la

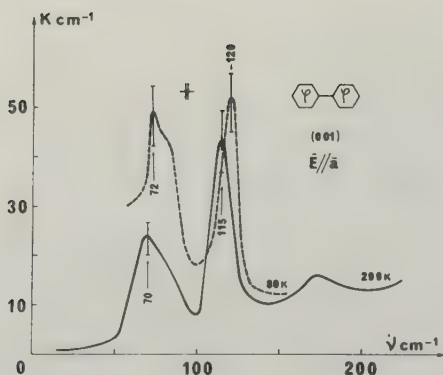


Fig. 79 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de biphényle à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{a}$

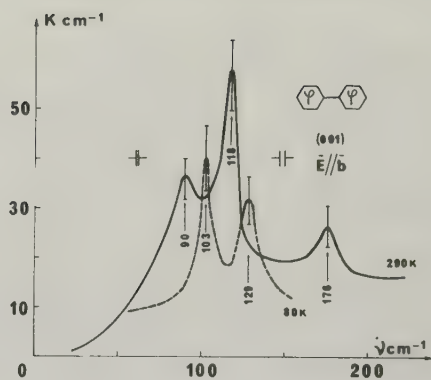


Fig. 80 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de biphényle à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{b}$

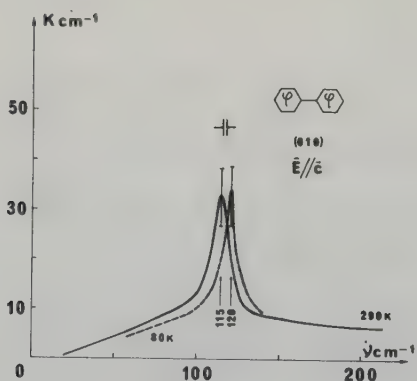


Fig. 81 : Coefficient d'absorption d'une lame (010) de biphényle à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{c}$

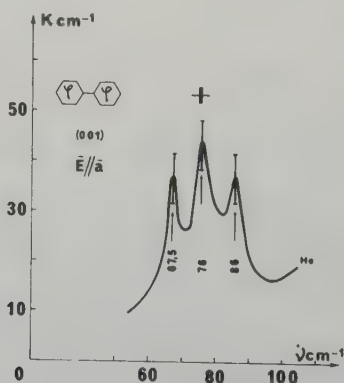


Fig. 82 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de biphényle à la température de l'hélium liquide (15 K). Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{a}$

température de l'azote liquide. Mais à la température de l'hélium liquide, il apparaît trois composantes à $67,5$; 76 et 86 cm^{-1} (figure 82).

La figure 83 donne le coefficient d'absorption d'une solution de biphényle dans le tétrachlorure de carbone, pour une concentration de $0,25 \text{ g/cm}^3$ de biphényle. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 29.

IV – Interprétation

L'ensemble des résultats expérimentaux précédents montre que nous pouvons attribuer les maximums d'absorption à 90 et 118 cm^{-1} , aux mouvements de translation des molécules dans le plan (010). Le maximum d'absorption localisé vers 70 cm^{-1} à température ordinaire correspond au mouvement de translation des molécules, le long de l'axe binaire. Ce maximum comprend les trois composantes résolues à la température de l'hélium liquide à $67,5$; 76 et 86 cm^{-1} . Par analogie avec l'étude de Krebs, nous pensons que les composantes à $67,5$ et 76 cm^{-1}

sont dues au mode interne ν_{15} et le maximum à 86 cm^{-1} au mode translationnel T'_b . Le coefficient d'absorption de la solution de biphényle dans le tétrachlorure de carbone possède un maximum au voisinage de 70 cm^{-1} et confirme la présence d'un mode interne à cet endroit. Le maximum d'absorption situé à 115 cm^{-1} se retrouve dans le spectre de la solution vers 114 cm^{-1} . Suivant Pasquier [48] il est attribué au mode interne Γ_{2B_1} . Son déplacement est de 5 cm^{-1} lorsque l'on abaisse la température de l'échantillon à

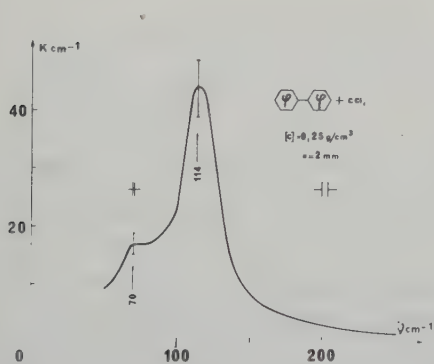


Fig. 83 : Coefficient d'absorption du biphényle en solution dans le tétrachlorure de carbone

$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	Absorption infrarouge						Raman	Neutrons	Attribution			
	$\vec{E} // \vec{a}$		$\vec{E} // \vec{b}$		$\vec{E} // \vec{c}$		Solution CCl ₄	[36]	[36]	[36]	Notre étude	
	300 K fig. 79	80 K fig. 79	He(18 K) fig. 82	300 K fig. 80	80 K fig. 80	300 K fig. 81	80 K fig. 81	fig. 83				

Tableau 29

Fréquences des maximums d'absorption du biphényle

Nous rappelons les fréquences observées en Raman et par diffraction des neutrons [36]

celle de l'azote liquide. Le mode interne à 176 cm^{-1} présente un maximum d'intensité lorsque le champ électrique est parallèle à l'axe binaire du cristal. La composante suivant l'axe $\vec{a}$ est beaucoup plus faible. Cette absorption ne se retrouve, ni dans le spectre d'une solution de biphenyle dans le tétrachlorure de carbone (figure 83), ni dans celui du biphenyle fondu vers 75° C , sous une épaisseur de 3,8 mm.

V - Conclusion

Nous observons les trois modes externes dus aux mouvements de translation des molécules dans la maille et nous remarquons, qu'il n'y a pas une séparation nette des domaines de vibrations internes et externes. Un mode interne ν_{15} se situe vers 70 cm^{-1} .

C₁-ACENAPHTENE

I - Généralités

L'acénaphène cristallise dans le système orthorhombique et appartient au groupe de symétrie infini $C_{2v}^2 (P_{cm2_1})$. La maille élémentaire contient quatre molécules (partie IV - paragraphe VI - 2 figure 19) [32] .

Comme nous l'avons vu dans la partie IV, la théorie des groupes permet de dire que les pivotements des molécules autour de leurs axes d'inertie sont actifs en absorption infrarouge tout comme les mouvements de translation.

Les translations de type optique se répartissent en $3a_1$, $2a_2$, $1b_1$, $3b_2$, les pivotements se répartissent en $2a_1$, $4a_2$, $4b_1$, $2b_2$. Les mouvements de type a_2 sont inactifs en absorption infrarouge.

Nous pouvons schématiser les mouvements de translation et de pivotement comme nous l'avons fait dans le cas de la benzophénone (partie IV - paragraphe VII - 2).

Nous avons ainsi :

- les translations T'_a , T'_b ou T'_c suivant les axes de la maille qui donnent un moment dipolaire représenté par une croix dans le tableau 30
- l'activité des pivotements autour des axes d'inertie $\overrightarrow{OU}$, $\overrightarrow{OV}$ et $\overrightarrow{OW}$ représentée de la même manière.

		Translations			Pivotements		
Type	Moment dipolaire	T'_a	T'_b	T'_c	$R' (OU)$	$R' (OV)$	$R' (OW)$
b_2	Ma	x		x x	x x		
b_1	Mb		x			x x	x x
a_1	Mc	x x		x	x x		
a_2	Inactif		x x			x x	x x

Tableau 30

Direction de la partie variable du moment dipolaire dans les mouvements de translation et de pivotement des molécules d'acénaphène dans la maille élémentaire

L'examen de ce tableau fait apparaître, que les mouvements de translation se manifestent dans deux directions sauf pour la translation suivant $\overrightarrow{b}$, que les pivotements se manifestent suivant une direction sauf pour celui autour de $\overrightarrow{OU}$.

II - Spectre Raman

Le spectre Raman de l'acénaphène a été fait par R. Manzoni et Ansidei en 1937 [40] et nous n'avons pas trouvé de données relatives aux modes de réseau.

III – Spectre d'absorption infrarouge

Nous avons taillé trois lames parallèlement aux plans (100), (010) et (001) du cristal. Le champ électrique est orienté suivant les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Les figures 84, 85 et 86 représentent le coefficient d'absorption de l'acénaphthène lorsque le champ électrique est parallèle aux directions précédentes.

Nous avons vérifié que les spectres obtenus pour $\vec{E}$ parallèle à $\vec{a}$ dans les lames (010) et (001) sont identiques. Il en est de même pour $\vec{b}$ avec les lames (100) et (001) et pour $\vec{c}$ avec les lames (100) et (010). Les mesures sont faites à 80 et 290 K.

La figure 87 représente le coefficient d'absorption d'une solution d'acénaphthène dans le tétrachlorure de carbone pour une concentration de $0,26 \text{ g/cm}^3$. Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau 31.

IV – Interprétation

Le coefficient d'absorption de la solution montre que le maximum à 177 cm^{-1} correspond à ceux pointés à 170 et 172 dans le spectre du solide. Les absorptions à 190 et 192 cm^{-1} ne semblent pas se retrouver dans la solution et seul le maximum à 200 cm^{-1} lorsque $\vec{E}$ est parallèle à $\vec{c}$, donne une absorption à 220 cm^{-1} en solution. Les autres fréquences ne se retrouvent pas en solution et nous les attribuons à des modes de réseau.

Le moment dipolaire permanent porté par la molécule est dirigé suivant $\vec{OV}$, ce sont donc les librations autour de $\vec{OU}$ qui donnent les bandes les plus intenses. On leur attribue les maximums d'absorption observés à 72 et 94 cm^{-1} à 290 K, lorsque le champ électrique est orienté suivant $\vec{a}$ et $\vec{c}$. A 80 K, ces maximums se situent à 81, 82, 100 et 105 cm^{-1} , chacun correspondant à un couplage différent entre les quatre molécules de la maille.

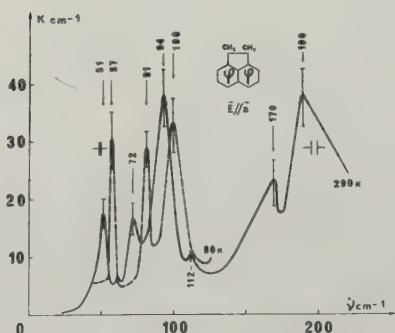


Fig. 84 : Coefficient d'absorption d'un monocrystal d'acénaphthène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{a}$

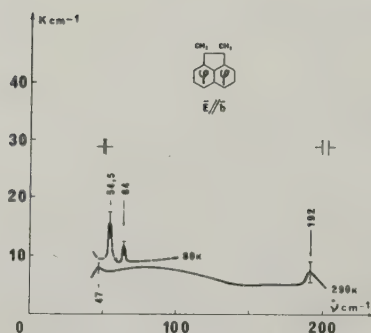


Fig. 85 : Coefficient d'absorption d'un monocrystal d'acénaphthène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{b}$

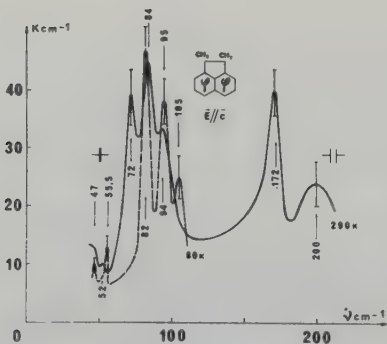


Fig. 86 : Coefficient d'absorption d'un monocrystal d'acénaphthène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{c}$

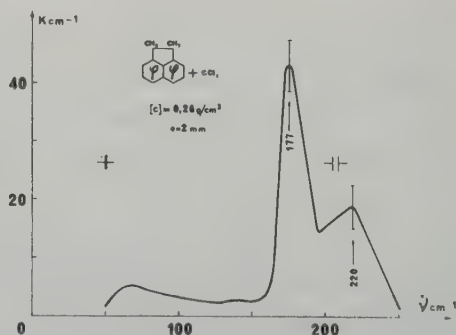


Fig. 87 : Coefficient d'absorption de l'acénaphthène en solution dans le tétrachlorure de carbone

Le pivotement autour de $\overrightarrow{OV}$ ne perturbe pas le moment dipolaire de la molécule et seul le maximum d'absorption faible à 64 cm^{-1} peut lui être attribué. Quant au pivotement autour de $\overrightarrow{OW}$, nous pensons qu'il se situe à 47 cm^{-1} à 290 K et à $54,5\text{ cm}^{-1}$ à 80 K.

$\overrightarrow{E} // \overrightarrow{a}$ fig. 1		$\overrightarrow{E} // \overrightarrow{b}$ fig. 2		$\overrightarrow{E} // \overrightarrow{c}$ fig. 3		Solution fig. 4	Interprétation
300 K	80 K	300 K	80 K	300 K	80 K		
51		47	54,5		47		$T'_a(a_1)$
	57				55,5		$R'(OW)(b_1)$
			64				$T'_c(a_1)$
							$T'_c(b_2)$
							$R'(OV)(b_1)$
							$T'_b(b_1)$
72	81			72	82		$R'(OU)(b_2)$
				84	95		$R'(OU)(a_1)$
94	100			94			$T'_a(a_1)$
					105		$R'(OU)(b_2)$
							$R'(OU)(a_1)$
170				172		177	} Internes
190		192		200		220	

Tableau 31

Fréquences des maximums d'absorption de l'acénaphène

Les fréquences notées pour les pivotements autour des axes $\overrightarrow{OU}$, $\overrightarrow{OV}$ et $\overrightarrow{OW}$ sont dans l'ordre inverse des moments d'inertie :
 $(I_{OU} \simeq 400 \cdot 10^{-40} \text{ g.cm}^2 ; I_{OV} \simeq 750 \cdot 10^{-40} \text{ g.cm}^2 ; I_{OW} \simeq 1\,200 \cdot 10^{-40} \text{ g.cm}^2)$.

Les mouvements de translation les plus intenses correspondent pour la même raison que précédemment aux translations T'_a et T'_c des molécules suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$. Le maximum d'absorption à 84 cm^{-1} polarisé suivant $\vec{c}$ est attribué à T'_a . Il correspond au déplacement des molécules suivant $\vec{a}$. Chacune des molécules constituant les deux paires indépendantes étant en opposition de phase, les molécules I et IV (partie IV figure 19) sont elles-mêmes en phase. Ce maximum se situe à 95 cm^{-1} lorsque l'on abaisse la température de l'échantillon à 80 K. Le maximum observé à 47 cm^{-1} à 80 K peut être attribué à la translation T'_a correspondant au même type de mouvement que le précédent, mais les molécules I et IV sont en opposition de phase.

Nous n'avons pas observé d'absorption correspondant au mouvement translationnel suivant $\vec{a}$ de type b_2 . Dans ce mouvement, les deux paires de molécules indépendantes sont rigides et se déplacent en opposition de phase ; ceci donne certainement lieu à une absorption à très basse fréquence, sortant sans doute de notre domaine d'étude.

La fréquence à 51 cm^{-1} à 290 K localisée à 57 cm^{-1} à 80 K est attribuée au mouvement de translation T'_c de type b_2 . Celle située à $55,5 \text{ cm}^{-1}$ à 80 K est attribuée à $T'_c(a_1)$. Le seul mouvement de translation que nous n'avons pas observé est T'_b . Peut-être s'agit-il de l'absorption à 64 cm^{-1} attribuée au pivotement autour de $\overrightarrow{OV}$.

Les fréquences d'absorption observées dans le spectre de l'acénaphtène sont surtout polarisées dans le plan (010) correspondant au plan de clivage. Les modes polarisés suivant $\vec{b}$ sont peu actifs en absorption infrarouge.

C₂ - FLUORENE

I - Généralités

Le fluorène cristallise dans le système orthorhombique et possède le groupe de symétrie infini $D_{2h}^{16} (P_{nam}) [10]$. La maille élémentaire contient quatre molécules ($Z = 4$). La molécule possède un plan de symétrie et son grand axe est parallèle à l'axe $\vec{c}$ de la maille. Le petit axe et l'axe normal au plan de la molécule, sont obliques par rapport aux axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$. Le plan de clivage est le plan (001).

L'application de la théorie des groupes au cas du fluorène nous conduit à considérer le groupe fini D_{2h} isomorphe de D_{2h}^{16} . Un raisonnement analogue à celui fait à la partie IV paragraphe VI - 3, nous permet de classer les modes de réseau de la manière suivante :

- les translations de type optique se répartissent en $3a_u$, $2b_{1u}$, $2b_{2u}$, et $2b_{3u}$. Seuls les modes b_u sont actifs en absorption infrarouge et donnent un moment dipolaire dirigé respectivement suivant les axes de la maille $\vec{c}$, $\vec{b}$ et $\vec{a}$.
- les oscillations de pivotement des molécules se répartissent en $3a_g$, $3b_{1g}$, $3b_{2g}$ et $3b_{3g}$ et sont inactives en absorption infrarouge
- les mouvements de translation des molécules le long des axes de la maille correspondent à des modes normaux et si nous désignons par T'_a , T'_b et T'_c les mouvements de translation de type optique, nous pouvons établir le tableau 32, qui donne la direction du moment dipolaire intervenant dans le mécanisme d'absorption infrarouge (cf. partie IV chapitre VII - 2 - 2).

Le signe x représente l'existence du moment dipolaire.

Le système d'axes $\vec{x}$, $\vec{y}$ et $\vec{z}$ est confondu avec le système d'axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

	Mouvement	$T'_a (\vec{a} // \vec{x})$	$T'_b (\vec{b} // \vec{y})$	$T'_c (\vec{c} // \vec{z})$
Type	Absorption infrarouge moment dipolaire			
a_u	O	x	x	x
b_{1u}	$M_c \equiv M_z$	x	x	
b_{2u}	$M_b \equiv M_y$	x		x
b_{3u}	$M_a \equiv M_x$		x	x

Tableau 32

Direction de la partie variable du moment dipolaire
dans les mouvements de translation des molécules
de fluorène dans la maille élémentaire

II – Spectre Raman

Le spectre Raman du fluorène a été fait par A. Bree et R. Zwarich [8]. Ces auteurs ont observé des raies de diffusion à 24, 31, 38, 44, 66, 77, 88 et 89 cm^{-1} .

III – Spectre d'absorption infrarouge

Nous avons taillé des lames de fluorène parallèlement aux trois plans cristallographiques et orienté le champ électrique suivant les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Les figures 88, 89 et 90 représentent le coefficient d'absorption du fluorène suivant ces trois directions. La figure 91 représente le coefficient d'absorption d'une solution de fluorène dans le tétrachlorure de carbone pour une concentration de 0,19 g/cm^3 . Les fréquences auxquelles se situent les maximums d'absorption sont indiquées dans le tableau 33.

Bree a également fait le spectre d'absorption infrarouge du fluorène. Nous avons indiqué ses mesures dans le tableau [8].

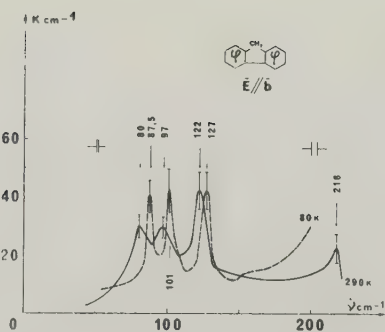
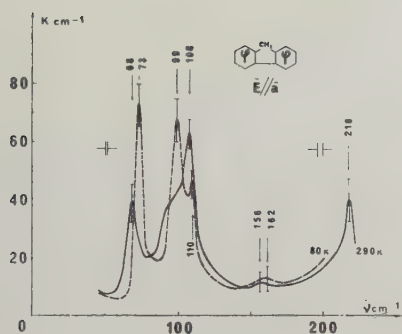


Fig. 88 : Coefficient d'absorption d'un monocristal de fluorène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{a}$

Fig. 89 : Coefficient d'absorption d'un monocristal de fluorène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{b}$

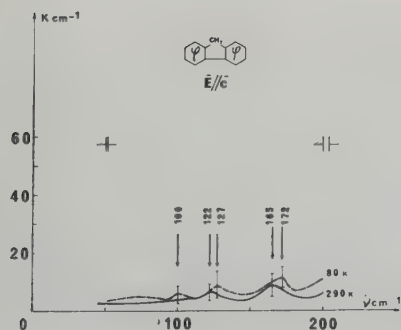


Fig. 90 : Coefficient d'absorption d'un monocristal de fluorène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{c}$

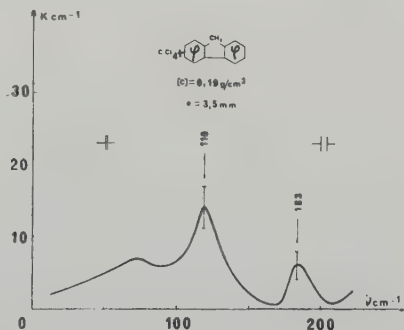


Fig. 91 : Coefficient d'absorption du fluorène en solution dans le tétrachlorure de carbone

$\vec{E} // \vec{a}$			$\vec{E} // \vec{b}$			$\vec{E} // \vec{c}$			Solution	Attribution		
300 K		80 K	300 K		80 K	300 K		80 K	Symétrie		Mouvement	
[8]	[★] fig.88	[★] fig.88	[8]	[★] fig.89	[★] fig.89	[8]	[★] fig.90	[★] fig.90	[★] fig.91	[8] 8		
70	68,5 ↘ 73					46					b_{3u}	
		99	80	80 ↘ 87,5							b_{3u}	T' _b
				97 ↘ 101				100			b_{2u}	T' _a
			100			101					b_{3u}	T' _c
	108 ↘ 110										b_{2u}	T' _c
111									119	120	B_1	Interne
			126	122 ↘ 127		130	122 ↘ 127				b_{1u}	
	156 ↘ 162						165 ↘ 172					
	218			218					183			}Interne

Tableau 33

Fréquences des maximums d'absorption du fluorène

[8] Bree et R. Zwarich

[★] Notre étude

IV - Interprétation

Le spectre de la solution montre que le maximum d'absorption à 119 cm^{-1} correspond au domaine d'absorption $110 - 120\text{ cm}^{-1}$ dans le cristal. Comme nous trouvons deux raies à cet endroit, nous pensons que le maximum à 119 cm^{-1} représente la superposition des absorptions à 108 et 122 cm^{-1} dans le cristal. Ces raies sont polarisées respectivement suivant $\vec{a}$ et $\vec{b}$, elles sont peu sensibles à l'abaissement de la température (110 et 127 cm^{-1} à 80 K) et nous les attribuons [8] au mode B_1 .

Le maximum à 183 cm^{-1} de la solution correspond sans doute à celui observé à 156 cm^{-1} dans le spectre du solide. Ce maximum est faible et peu sensible aux variations de température (162 cm^{-1} à 80 K). Bree l'attribue à une combinaison de modes de réseau. Cela expliquerait également la présence de la faible absorption à 165 cm^{-1} pour $\vec{E}$ parallèle à $\vec{c}$. Remarquons cependant que le maximum à 183 cm^{-1} est peut-être dû à un mode ne se manifestant qu'en solution. Le maximum à 218 cm^{-1} est d'origine interne.

Les autres fréquences ($68,5$; 80 ; 97) n'apparaissent pas en solution et peuvent être attribuées à des vibrations externes. Elles sont sensibles à l'abaissement de la température et se situent à 73 ; $87,5$; 99 et 101 cm^{-1} à 80 K . Elles sont polarisées suivant $\vec{a}$ (73 et 99 cm^{-1}) et suivant $\vec{b}$ ($87,5$ et 101 cm^{-1}). Lorsque le champ électrique est dirigé suivant $\vec{c}$, nous observons un maximum faible à 100 cm^{-1} à 80 K ; celui-ci peut être attribué à la translation T'_b ou T'_a de type b_{1u} . Nous n'avons pas observé de maximum vers 46 cm^{-1} comme le note Bree.

Le couplage entre les molécules est faible dans les cristaux moléculaires et nous pensons que les fréquences correspondant à différents couplages des molécules dans un même mouvement sont voisines. C'est ainsi que le mouvement de translation T'_c des molécules suivant $\vec{c}$ donne une absorption suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ à 99 (b_{3u}) et

101 cm^{-1} (b_{2u}) à 80 K. La fréquence $68,5\text{ cm}^{-1}$ (b_{3u}) est attribuable à T'_b et celle à 80 cm^{-1} (b_{2u}) à T'_a . Il faut remarquer que le seul mode de type b_{lu} est faible et ceci pourrait s'expliquer par le fait que la direction $[001]$ représente celle du plan de clivage, les molécules étant plus éloignées, les interactions sont plus faibles.

D - BENZOPHENONE

I - Généralités

La benzophénone cristallise dans le système orthorhombique et possède le groupe de symétrie infini D_2^4 . La structure a été décrite en détails partie IV paragraphe VII - 2 - 1. Les mouvements de translation et de pivotement des molécules sont actifs en absorption infrarouge. L'activité en absorption de ces différents mouvements a été schématisée au tableau 11 - partie IV paragraphe VII - 2 - 3.

Les neuf vibrations de translation peuvent être décomposées en trois triades. Chaque triade est formée de trois vibrations de translation de fréquences voisines dont deux sont actives en infrarouge avec une variation du moment dipolaire de la maille parallèle à l'un des axes de symétrie.

Les douze librations peuvent être décomposées en trois tétrades. Chaque tétrade correspond respectivement à des pivotements autour des axes d'inertie $\overrightarrow{OU}$, $\overrightarrow{OV}$ et $\overrightarrow{OW}$ de l'ellipsoïde d'inertie de la molécule, O désignant le centre de gravité, et chaque tétrade est formée de vibrations de fréquences voisines dont l'une est inactive en absorption et les trois autres sont polarisées respectivement suivant les trois axes de symétrie du cristal.

On est donc conduit à rechercher des couples de fréquences d'absorption correspondant aux translations et des triades de fréquences d'absorption correspondant aux librations. Dans chaque couple, ou

dans chaque triade, les fréquences sont voisines mais sont polarisées suivant des axes différents.

II – Spectre Raman

Le spectre Raman a été étudié par Nedungadi [47]. Cet auteur a observé des raies de diffusion à 61, 100 et 124 cm^{-1} . Quelques années plus tard, Vuks [65] a observé des fréquences de diffusion à 28, 42, 61, 100 et 124 cm^{-1} pour la forme stable (α) de la benzophénone et à 27, 45, 58, 74, 91 et 111 cm^{-1} pour la forme instable (β).

III – Spectre d'absorption infrarouge

Nous avons taillé trois lames parallèlement aux plans cristallographiques (100), (010) et (001) du cristal.

La benzophénone se présente sous plusieurs formes cristallines. Le point de fusion est de 49° C pour la forme (α), de 26° C pour la forme (β) et de $45-8$ et 51° C pour les formes (γ) et (δ).

Le but de notre étude était d'obtenir la forme (α) stable à température ordinaire. Les premiers cristaux ont été fabriqués par fusion dans des creusets en verre pyrex, mais il était difficile de contrôler la température au moment de la cristallisation, car la différence entre les points de fusion des formes (α), (γ) et (δ) n'est que de 6° C . De plus le cristal obtenu ne possède pas de faces naturelles. Il était préférable de fabriquer les monocristaux par évaporation ou abaissement de température.

Le cristal ayant servi à faire les mesures en absorption infrarouge a été fabriqué par abaissement de la température d'une solution saturée d'alcool méthylique et de benzophénone. Ce cristal présente les faces de l'hémiédrie énantiomorphe gauche du système orthorhombique. On y distingue en particulier les trois axes binaires suivant lesquels nous avons orienté le champ électrique dans nos mesures.

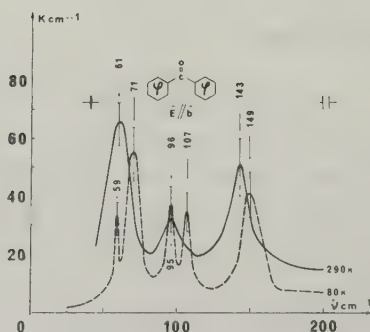
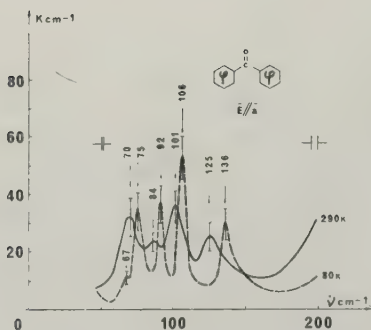


Fig. 92 : Coefficient d'absorption d'un monocristal de benzophénone à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{a}$

Fig. 93 : Coefficient d'absorption d'un monocristal de benzophénone à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{b}$

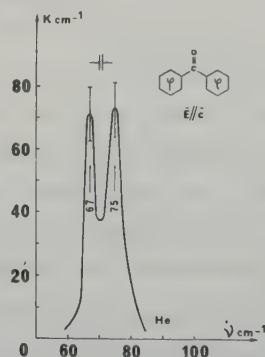
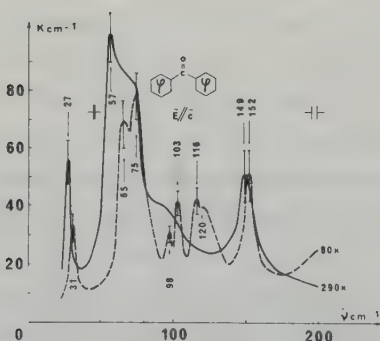


Fig. 94 : Coefficient d'absorption d'un monocristal de benzophénone à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{c}$

Fig. 95 : Coefficient d'absorption d'un monocristal de benzophénone à la température de l'hélium liquide (15 K). Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{c}$

Les figures 92, 93 et 94 représentent le coefficient d'absorption de la benzophénone, lorsque le champ électrique est orienté suivant les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Le maximum d'absorption à 65 cm^{-1} , lorsque $\vec{E}$ est parallèle à $\vec{c}$ (figure 94) est large et peu résolu à la température de 80 K. Nous avons tracé le coefficient d'absorption pour cette orientation à la température de l'hélium liquide sur la figure 95.

La figure 96 représente le coefficient d'absorption d'une solution de benzophénone dans le tétrachlorure de carbone, pour une concentration de $0,135\text{ g/cm}^3$ et, de la benzophénone fondue à 55°C . L'ensemble des résultats figure dans le tableau 34.

IV - Interprétation

Le spectre d'une solution de benzophénone dans le tétrachlorure de carbone (figure 96) fait apparaître des maximums d'absorption vers 66 et 149 cm^{-1} , qui se retrouvent à 59 et 147 cm^{-1} dans le milieu fondu et montrent l'existence de vibrations internes dans ces régions. L'absorption à 149 cm^{-1}

correspond aux deux raies relevées à 143 et 149 cm^{-1} à 290 K dans le solide lorsque $\vec{E}$ est parallèle à $\vec{b}$ et $\vec{c}$ et qui se déplacent à 149 et 152 cm^{-1} lorsque l'on refroidit le cristal (figures 93 et 94). Ces deux raies varient peu avec la température et sont principalement d'origine interne. L'absorption à 66 cm^{-1} correspond aux raies observées à 59 et 67 cm^{-1} , 71 et 75 cm^{-1} dans le cristal à 80 K . La raie à 67 cm^{-1} serait d'origine interne. La triade : $75\text{-}71\text{-}75\text{ cm}^{-1}$ caractériserait les pivotements

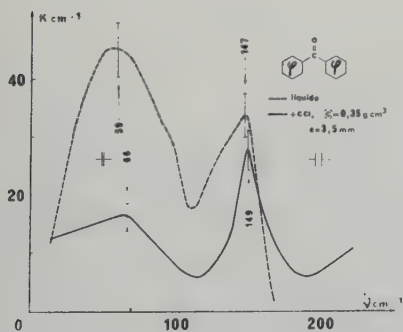


Fig. 96 : Coefficient d'absorption de la benzophénone
- en solution dans le tétrachlorure de carbone
- à l'état liquide à 55°C

$\vec{E} // \vec{a}$		$\vec{E} // \vec{b}$		$\vec{E} // \vec{c}$		Raman	Solution	Milieu fondu	Interprétation
fig. 92		fig. 93		fig. 94		fig. 95	[65]	fig. 96	fig. 96
290 K	80 K	290 K	80 K	290 K	80 K	He 18 K			
				27 → 31			28		$T'_a(b_1)$
				57			42		
		61 → 59		65 → 67			61	59	$T'_c(b_2)$
		71		75 → 75					Interne
70 → 67								66	$R'(OW)(b_2)$
									$\left\{ \begin{array}{l} R'(OW)(b_1, b_3) \\ T'_c(b_3) \end{array} \right.$
84 → 92		95		92, 5					$R'(OV)(b_3)$
		96		98					$R'(OV)(b_2)$
		107		103			100		$R'(OV)(b_1)$
101 → 106									$T'_b(b_2)$
									$T'_b(b_3)$
				116					$R'(OU)(b_2)$
				120					$R'(OU)(b_1)$
125 → 136							124		
		143 → 149		149					$R'(OU)(b_3)$
				152					
							149	147	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Internes} \end{array} \right.$

Tableau 34

Fréquences des maximums d'absorption de la benzophénone

autour de $\overrightarrow{OW}$. Le couple $59-75\text{ cm}^{-1}$ caractériserait la translation T'_c .

Les autres raies observées dans un cristal de benzophénone sont attribuées à des modes de réseau. On remarque que les librations autour de $\overrightarrow{OV}$ (axe d'inertie situé dans le plan moléculaire et passant par la liaison $>C=O$) parallèle au moment dipolaire de la molécule, donneront des bandes d'absorption de faible intensité. Nous attribuons les raies relativement faibles à 84, 95 et $92,5\text{ cm}^{-1}$ à ces pivotements. A 80 K ils se situent à 92, 96 et 98 cm^{-1} .

Les maximums d'absorption situés à 103 et 106 cm^{-1} pour $\vec{E}$ parallèle à $\vec{c}$ et $\vec{a}$ peuvent être attribués aux deux vibrations de translation T'_b . Les pivotements autour de $\overrightarrow{OU}$ (axe d'inertie perpendiculaire à $>C=O$ et passant approximativement par les centres des deux noyaux benzéniques) conduiraient aux trois fréquences suivantes 125; 95; $92,5\text{ cm}^{-1}$ à 290 K qui passent à 136, 107, 116 cm^{-1} à 80 K.

En conclusion, la benzophénone en solution présente une bande relativement intense vers 66 cm^{-1} qui triple d'intensité quand on passe au liquide. Il existe certainement des vibrations internes de basses fréquences ($\approx 66\text{ cm}^{-1}$) dans le cas de la benzophénone, mais elles ne contribuent que pour une faible part à l'absorption dans l'infrarouge lointain. Les librations et les translations qu'on peut considérer et dans le cristal et dans des domaines du liquide, limités dans le temps et dans l'espace jouent là encore le premier rôle dans l'absorption de l'infrarouge lointain par la benzophénone liquide ou solide.

COMPOSES AROMATIQUES COMPORTANT TROIS NOYAUX BENZENIQUES

A₁ - ANTHRACENE

I - Généralités

L'anthracène cristallise dans le système monoclinique et appartient au groupe de symétrie infini C_{2h}^5 . La maille élémentaire contient deux molécules d'orientations différentes se déduisant l'une de l'autre par une symétrie autour d'un axe binaire hélicoïdal.

L'orientation de la molécule située à l'origine de la maille est donnée par les angles (tableau 35) que font les axes d'inertie $\overrightarrow{OU}$, $\overrightarrow{OV}$ et $\overrightarrow{OW}$ de la molécule avec les axes de la maille $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ ($\vec{c}$ est normal à $\vec{a}$ et $\vec{b}$) [54] .

La symétrie de ce cristal laisse prévoir en absorption infrarouge, trois translations de type optique : deux de type a_u polarisées le long de l'axe binaire et une de type b_u située dans le plan (010).

	$\vec{OU}$	$\vec{OV}$	$\vec{OW}$
$\vec{a}$	119° 44'	100° 52'	36° 18'
$\vec{b}$	97° 10'	153° 8'	115° 46'
$\vec{c'}$	30° 46'	108° 26'	66° 18'

Tableau 35

Orientation des axes d'inertie $\vec{OU}$, $\vec{OV}$ et $\vec{OW}$
dans le système d'axes ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c'}$)

II – Spectre Raman

Les pivotements actifs en diffusion se situent à 39(a_g), 45(b_g), 64(b_g), 79(a_g) et 123(a_g , b_g) cm^{-1} [9] [12].

III – Spectre d'absorption infrarouge

Nous avons taillé deux lames, l'une parallèle au plan de clivage facile (001), l'autre (010) perpendiculaire à l'axe binaire. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté successivement suivant les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c'}$.

Sur les figures 97 et 98, nous avons représenté le coefficient d'absorption d'une lame (001) avec le champ électrique orienté suivant $\vec{a}$ et $\vec{b}$. L'étude est faite à la température ambiante 290 K et à la température de l'azote liquide (80 K). Les figures 99 et 100 représentent le coefficient d'absorption d'une lame (010) avec le champ électrique orienté suivant $\vec{a}$ et $\vec{c'}$, aux températures de 80 et 290 K.

La figure 101 donne le coefficient d'absorption d'une solution d'anthracène dans le benzène, pour une concentration de 0,052 g par cm^3 . L'épaisseur de solution traversée par la lumière est de 2 mm. Nous avons indiqué les maximums d'absorption observés dans le tableau 36.

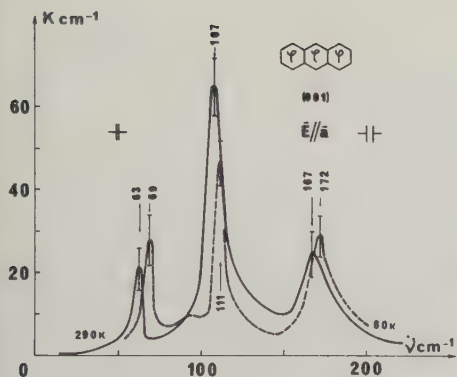


Fig. 97 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) d'anthracène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant $\vec{a}$

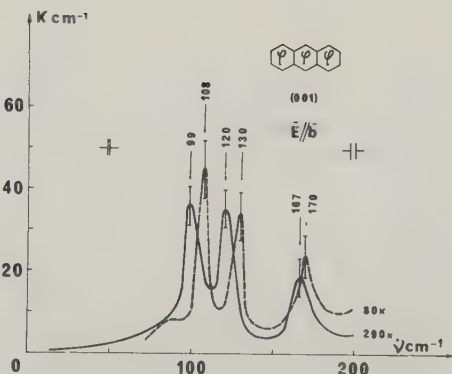


Fig. 98 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) d'anthracène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant $\vec{b}$

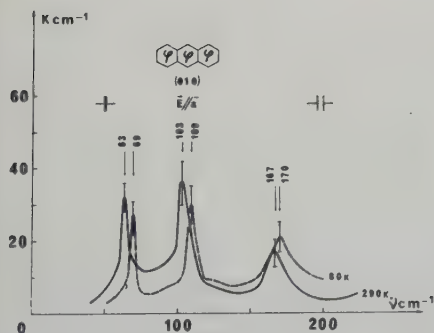


Fig. 99 : Coefficient d'absorption d'une lame (010) d'anthracène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant $\vec{a}$

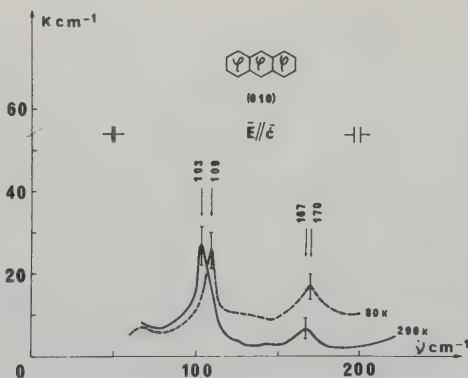


Fig. 100 : Coefficient d'absorption d'une lame (010) d'anthracène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant $\vec{c}'$

IV - Interprétation

Le spectre de la solution d'anthracène dans du benzène (figure 101) apporte peu de renseignements sur l'existence des bandes internes. La concentration est beaucoup trop faible pour que l'on puisse avoir un résultat valable. Il faut cependant remarquer qu'il y a un maximum d'absorption vers 90 cm^{-1} .

Seules la polarisation et l'influence de la température nous permettront d'isoler les modes de réseau des modes internes.

- Lorsque le champ électrique est polarisé suivant $\vec{b}$, nous obtenons deux absorptions à 99 et $120,5\text{ cm}^{-1}$ sensibles à l'abaissement de température (108 et 130 cm^{-1}) que nous attribuons aux deux modes de réseau a_u . Ceux-ci correspondent aux mouvements de translation T'_{ac} des molécules dans le plan (010).

L'absorption à 167 cm^{-1} qui se situe à 170 cm^{-1} à basse température est attribuée au mode B_{3u} [7] [9]. Cette absorption se retrouve avec une intensité variable lorsque le champ électrique est orienté suivant $\vec{a}$, $\vec{b}$ ou $\vec{c}'$, ce qui confirme sa nature interne.

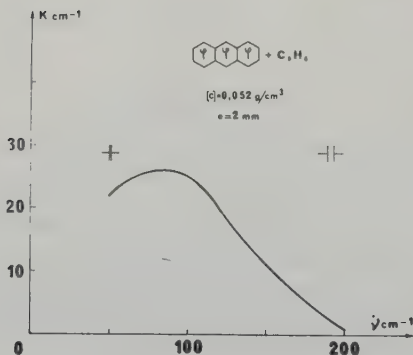


Fig. 101 : Coefficient d'absorption de l'anthracène dans le benzène

- Lorsque nous orientons $\vec{E}$ parallèlement à l'axe $\vec{a}$, nous observons une absorption à 63 cm^{-1} très sensible à la variation de température (69 cm^{-1} à 80 K). Nous l'attribuons au mode de réseau b_u . Ce dernier correspond au mouvement de translation T'_b des molécules, le long de l'axe de symétrie binaire. Cette absorption se retrouve dans les deux lames (001) et (010) pour $\vec{E}$ parallèle à $\vec{a}$. Lorsque $\vec{E}$ est parallèle à $\vec{c}'$, nous

n'avons qu'une très faible composante. Cette polarisation suivant $\vec{a}$ est analogue au cas du naphthalène et pourrait s'expliquer par le même processus [24] [74].

lame (001)				lame (010)				Solution	Attribution
$\vec{E} // \vec{a}$ fig.97		$\vec{E} // \vec{b}$ fig.98		$\vec{E} // \vec{a}$ fig.99		$\vec{E} // \vec{c'}$ fig.100		fig. 101	
300 K	80 K	300 K	80 K	300 K	80 K	300 K	80 K	90	$T'_b(b_u)$
63 → 69				63 → 69					$T'_{ac}(a_u)$
107 → 111		99 → 108		103 → 109		103 → 109			$\} B_{3u}$
		120,5 → 130							$T'_{ac}(a_u)$
167 → 172		167 → 170		167 → 170		167 → 170			B_{3u}

Tableau 36

Fréquences des maximums d'absorption de l'anthracène

L'absorption au voisinage de 105 cm^{-1} est certainement d'origine interne. Le maximum se situe à 103 cm^{-1} lorsque l'on oriente $\vec{E}$ parallèlement à $\vec{a}$ dans une lame (010) et à 107 cm^{-1} lorsqu'il s'agit d'une lame (001). A 80 K ces maximums passent respectivement à 109 et 111 cm^{-1} , ils sont donc peu sensibles à l'abaissement de température. Bree [7] les attribue au facteur de groupe de la vibration moléculaire fondamentale B_{3u} .

Comme le laissait prévoir la structure, nous observons les trois modes translationnels des molécules dans le réseau, à 63, 99 et 120,5 cm^{-1} . Remarquons toutefois que nous n'avons pas observé l'absorption vers 72 cm^{-1} notée par Bree [7].

A_2 - PHENANTHRENE

I - Généralités

Le phénanthrène cristallise dans le système monoclinique et possède le groupe de symétrie infini $C_2^2 (P_{21})$. La maille élémentaire contient deux molécules non équivalentes se déduisant l'une de l'autre par un axe binaire hélicoïdal [41]. La molécule ne possède pas de centre de symétrie et se trouve en position générale dans la maille.

La table des caractères de la partie IV paragraphe V - 2 nous montre qu'en plus des trois modes translationnels (2a et 1b), il faut ajouter des librations actives en absorption infrarouge (3a et 3b). Chaque pivotement que l'on suppose se faire autour d'un des axes d'inertie de la molécule donne naissance à un moment dipolaire dirigé suivant l'axe binaire ou normalement à celui-ci, suivant que le pivotement des deux molécules de la maille sera symétrique ou antisymétrique par rapport à cet axe. On peut même prévoir que le pivotement autour du petit axe situé dans le plan de la molécule sera peu actif en absorption car cet axe est porteur du moment dipolaire permanent de la molécule (0, 10 D) [37].

II - Spectre Raman

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de raies de basse fréquence dues à des mouvements de réseau.

III – Spectre d'absorption infrarouge

Le phénanthrène possède un plan de clivage parallèle au plan (001). Nous avons taillé des échantillons parallèlement à ce plan et orienté le champ électrique suivant l'axe $\vec{b}$ et normalement à celui-ci (figures 102 et 103). Sur la figure 104, nous avons représenté le coefficient d'absorption d'une solution de phénanthrène dans le tétrachlorure de carbone, pour une concentration de $0,14 \text{ g/cm}^3$. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 37.

$\vec{E} // \vec{a}$ fig. 102		$\vec{E} // \vec{b}$ fig. 103		Solution fig. 104	Interprétation
290 K	80 K	290 K	80 K		
59	66	42	48	121	$T'_{ac}(a)$
		84	92		$T'_b(b)$
95	102				$T'_{ac}(a)$
109	118				$R'(OV)(b)$
		123	129		$R'(OU)(b)$
139	147	139	145		Internes

Tableau 37

Fréquences des maximums d'absorption du phénanthrène

IV – Interprétation

Le spectre de la solution (figure 104) possède un maximum d'absorption large situé vers 121 cm^{-1} . Il comprend les maximums à 123 cm^{-1} et 139 cm^{-1} observés dans le spectre du solide. Les fréquences

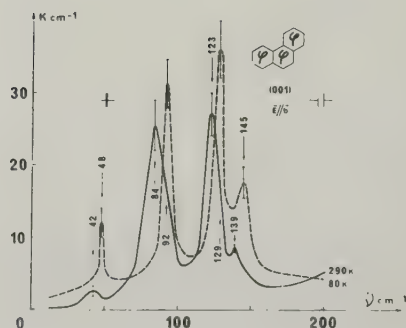
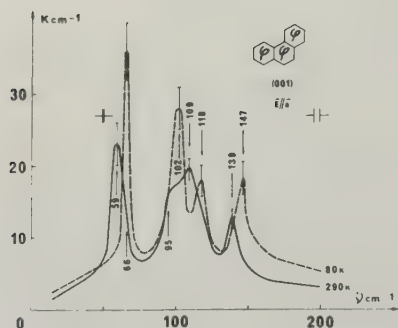


Fig. 102 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de phénanthrène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant $\vec{a}$

Fig. 103 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de phénanthrène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant $\vec{b}$

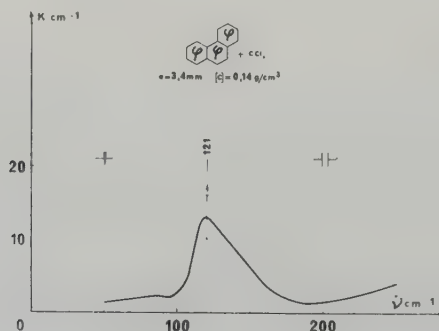


Fig. 104: Coefficient d'absorption du phénanthrène en solution dans le tétrachlorure de carbone

ces 123 cm^{-1} et 139 cm^{-1} sont attribuées à des modes internes. Les autres maximums d'absorption n'apparaissent pas dans le spectre de la solution; nous les attribuons à des modes de réseau.

Les fréquences 42 , 59 et 84 cm^{-1} peuvent être attribuées aux modes translationnels d'après leur polarisation. 42 et 84 cm^{-1} sont polarisées suivant $\vec{b}$, 59 cm^{-1} suivant $\vec{a}$. Elles sont sensibles à l'abaissement de température (48 , 66 et 92 cm^{-1} à 80 K).

Les deux autres maximums à 95 et 109 cm^{-1} mal résolus à 290 K , se séparent très nettement à 80 K et deviennent 102 et 118 cm^{-1} . Ils sont polarisés suivant $\vec{a}$ et nous pensons qu'il s'agit de pivotements antisymétriques par rapport à l'axe binaire, des deux molécules de la maille. Le pivotement autour de $\vec{OU}$ correspondrait à 109 cm^{-1} et celui autour de $\vec{OV}$ à 95 cm^{-1} . Il faut remarquer qu'à la température de l'azote liquide, l'intensité du pivotement autour de $\vec{OV}$ est plus grande que celle du pivotement autour de $\vec{OU}$, alors qu'il se produit le phénomène inverse à 290 K . Nous n'observons pas les pivotements symétriques autour de $\vec{OU}$ et $\vec{OV}$.

Il n'a pas été possible de localiser les pivotements symétriques et antisymétriques des molécules autour de l'axe $\vec{OW}$ normal à leur plan.

B - TERPHENYLE

I - Généralités

Le terphényle cristallise dans le système monoclinique et appartient au groupe de symétrie infini $C_{2h}^5 \left(P_{21/a} \right) [50]$. La maille élémentaire contient deux molécules d'orientations différentes. Il existe un plan de clivage parfait suivant la direction $[001]$. Cette structure laisse prévoir trois modes de réseau en absorption infrarouge.

II – Spectre Raman

Mukerji et Singh [45] ont étudié le spectre de diffusion Raman du terphényle et indiquent des raies de basse fréquence à 42 et 85 cm^{-1} . Signalons que les dérivés 1-2 et 1-3-diphénylbenzène présentent des raies de diffusion à 73 et 80 cm^{-1} . Frühling [17] p. 73 confirme les résultats de Mukerji et Singh.

III – Spectre d'absorption infrarouge

Sur les figures 105 et 106, nous avons représenté le coefficient d'absorption d'une lame (001) de terphényle, lorsque le champ électrique est orienté respectivement suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$. Les mesures sont faites à 80 et 290 K.

La figure 107 représente le coefficient d'absorption d'une lame (001) avec le champ électrique orienté parallèlement à l'axe $\vec{b}$, à la température de l'hélium liquide. Il n'a pas été possible de tracer le coefficient d'absorption du terphényle en solution dans un solvant organique, car ce corps est très peu soluble dans les solvants habituellement transparents dans l'infrarouge lointain. Seule la N-N-diméthylformamide dissout le terphényle en quantité suffisante pour permettre de spectrer la solution, mais malheureusement ce solvant est totalement absorbant dans l'infrarouge lointain. Nous avons rassemblé les résultats expérimentaux dans le tableau 38.

IV – Interprétation

L'examen du tableau 38 montre que le spectre d'absorption infrarouge comporte plus de raies que ne le prévoit la théorie.

A 300 K, nous notons des maximums importants à 47, 59, 70 et 98 cm^{-1} . Ils sont sensibles à l'abaissement de température et peuvent être localisés à 55, 62, 66, 72, 100, 107 et 111 cm^{-1} .

Le mode à 59 cm^{-1} serait constitué par un doublet résolu à 80 K ($62 - 66\text{ cm}^{-1}$). Ces composantes peuvent avoir une origine diffé-

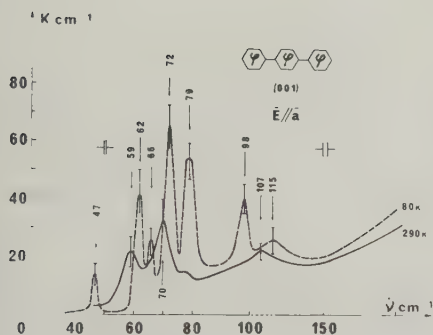


Fig. 105 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de terphényle à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{a}$

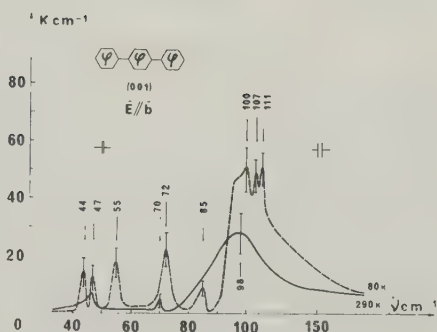


Fig. 106 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de terphényle à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{b}$

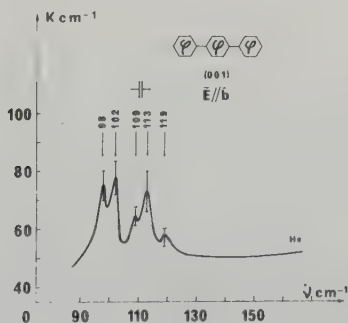


Fig. 107 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de terphényle à la température de l'hélium liquide (15 K). Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{b}$

rente et la polarisation (b_u) permet d'attribuer celle à 62 cm^{-1} , au mouvement de translation T'_b des molécules le long de l'axe binaire. Le mode à 66 cm^{-1} moins intense, pourrait correspondre à un pivotement.

La polarisation (a_u) des modes à 47 et 98 cm^{-1} à 290 K permet de dire qu'ils sont dus aux mouvements de translation T'_{ac} des molécules dans le plan (010). La fréquence 47 cm^{-1} (55 à 80 K) est attribuée au mouvement de translation T'_{ac} . Le mode translationnel à 98 cm^{-1} est large et comporte plusieurs composantes. A 80 K , celles-ci se situent à 100 , 107 et 111 cm^{-1} .

L'inflexion à 96 cm^{-1} observée à 80 K est résolue à la température de l'hélium liquide (98 cm^{-1}). Les maximums à 100 , 107 et 111 cm^{-1} passent à 102 , 109 et 113 cm^{-1} . En plus, il apparaît un maximum secondaire à 119 cm^{-1} .

Parmi toutes ces composantes, le mode à 107 cm^{-1} est certainement le plus sensible aux variations de température et nous pensons qu'il s'agit du mouvement de translation T'_{ac} . Les autres modes 113 et 119 cm^{-1} sont certainement des modes de réseau parce qu'ils sont sensibles à l'abaissement de température, alors que les modes à 98 et 102 cm^{-1} pourraient être d'origine interne. Ne connaissant pas le spectre de la solution, nous ne pouvons pas affirmer cette hypothèse, mais la polarisation suivant $\vec{a}$ et $\vec{b}$ de la composante à 98 cm^{-1} ne permet pas de douter de sa nature interne.

A basse température, il apparaît d'autres modes à 44 , 47 , 72 , 79 , 85 et 115 cm^{-1} . La fréquence 72 cm^{-1} se manifeste lorsque $\vec{E}$ est parallèle à $\vec{a}$ et à $\vec{b}$ avec une intensité maximale suivant $\vec{a}$, ce qui semblerait indiquer sa nature interne. Les modes à 44 , 47 , 79 , 85 et 115 cm^{-1} pourraient être attribués à des librations qui seraient actives en diffusion Raman ou à des associations moléculaires [45].

Lame (001)					Interprétation
$\vec{E} // a$		$\vec{E} // b$			
fig.105		fig.106		fig.107	
300 K	80 K	300 K	80 K	He 18 K	
	47	47	$\left. \begin{array}{l} 44 \\ 47 \\ 55 \end{array} \right\}$		$T'_{ac}(a_u)$
59	$\left. \begin{array}{l} 62 \\ 66 \end{array} \right\}$				$T'_b(b_u)$
70	72	70	72		Interne ?
78	79				
	98	98	85		Interne ?
		$\left. \begin{array}{l} 100 \\ 107 \\ 111 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 98 \\ 102 \end{array} \right\}$		Interne ?
107			109		$T'_{ac}(a_u)$
	115		113		
			119		

Tableau 38

Fréquences des maximums d'absorption du terphényle

Le spectre d'absorption infrarouge du terphényle a fait apparaître de nombreuses raies de natures différentes et se superposant les unes aux autres. Les mesures en lumière polarisée et à basse température ont permis de séparer les différentes fréquences d'absorption, mais il serait nécessaire de connaître le résultat d'autres études, (Raman en particulier) afin de pouvoir préciser l'attribution ci-dessus. En effet, seuls les modes à 47, 59 et 98 cm^{-1} à 290 K peuvent être attribués à des modes translationnels. Les maximums d'absorption à 59 et 98 cm^{-1} sont complexes.

COMPOSES AROMATIQUES COMPORTANT QUATRE NOYAUX BENZENIQUES

A - PYRENE

I - Généralités

Le pyrène cristallise dans le système monoclinique et possède le groupe de symétrie infini $C_{2h}^5 (P_{21/a}) [57]$. La maille élémentaire contient quatre molécules ($Z = 4$) de symétrie $m m m$ occupant une position générale dans le cristal. Ces quatre molécules se groupent deux par deux pour former la paire et représentent la "molécule cristallographique". L'opération de symétrie $\bar{1}$ sert à les relier et de ce fait, elles ne sont pas directement superposables.

L'application de la théorie des groupes permet de prévoir que seuls, trois mouvements de translation parmi les $3Z - 3 = 3 \times 4 - 3$ c'est-à-dire 9 possibles seront actifs en absorption infrarouge (partie IV paragraphe V - 1 - 2).

Ces trois mouvements correspondent au déplacement en bloc de la "molécule cristallographique". Un mouvement se fait parallèlement à l'axe binaire, les deux autres s'effectuent dans le plan (010). Ils donnent naissance à un moment dipolaire variable dirigé respecti-

vement dans le plan (010) et suivant l'axe binaire. Les 6 autres mouvements possibles dus au couplage entre les quatre molécules sont inactifs en absorption, puisqu'ils sont symétriques par rapport au centre d'inversion i reliant les deux éléments de la "molécule cristallographique".

II – Spectre Raman

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de raies de diffusion attribuables à des mouvements de réseau.

III – Spectre d'absorption infrarouge

Les figures 108 et 109 représentent le coefficient d'absorption d'une lame (001) taillée parallèlement au plan de clivage facile du cristal. Le champ électrique est orienté suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$. Les mesures sont faites aux températures de 80 et 290 K. La figure 110 représente le coefficient d'absorption d'une solution de pyrène dans le tétrachlorure de carbone, pour une concentration de 0,08 g par cm^3 . L'épaisseur de solution traversée par le faisceau est de 3,5 mm. Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau 39.

IV – Interprétation

Le spectre de la solution de pyrène dans le tétrachlorure de carbone (figure 110) indique une absorption à 72 et 119 cm^{-1} , que nous attribuons à des modes internes. Le maximum large vers 72 cm^{-1} correspond à l'absorption à 60 cm^{-1} dans le solide, lorsque le champ électrique $\vec{E}$ est parallèle à $\vec{a}$. Ce mode d'origine interne est insensible à l'abaissement de température.

L'absorption à 119 cm^{-1} correspond au mode relevé à 120 et 126 cm^{-1} dans le spectre du solide, lorsque le champ électrique est orienté suivant $\vec{b}$ et $\vec{a}$. Ces modes sont peu sensibles à l'abaissement de température (123 et 128 cm^{-1}), mais il est permis de dire qu'ils sont distincts.

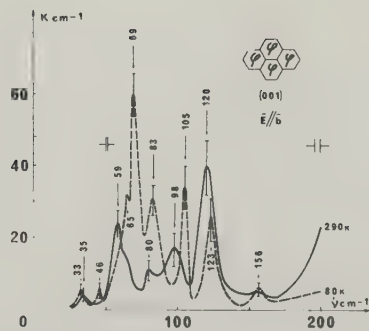
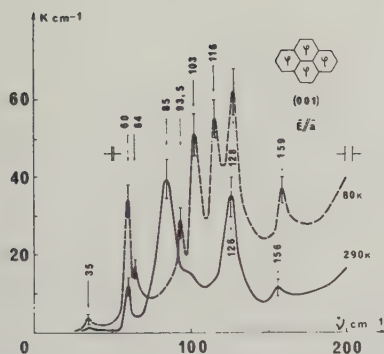


Fig. 108 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de pyrène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{a}$

Fig. 109 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de pyrène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{b}$

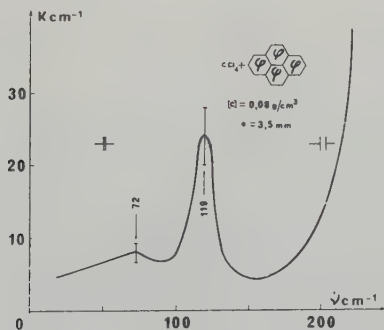


Fig. 110 : Coefficient d'absorption du pyrène en solution dans le tétrachlorure de carbone

Lame (001)				Solution	Interprétation
$\vec{E} // a$		$\vec{E} // b$		fig. 110	
fig. 108		fig. 109			
300 K	80 K	300 K	80 K	72	$T'_{ac}(a_u)$ Interne $T'_b(b_u)$
	34		33		
35		35	46		
60	$\left\{ \begin{array}{l} 60 \\ 64 \end{array} \right.$	59	$\left\{ \begin{array}{l} 65 \\ 69 \end{array} \right.$		
		80	83		
85	$\left\{ \begin{array}{l} 93,5 \\ 103 \end{array} \right.$	98	105	119	$T'_{ac}(a_u)$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Internes} \end{array} \right.$
95	116	120	123		
126	128				
156	159	156	158		

Tableau 39

Fréquences des maximums d'absorption du pyrène

Le mode interne à 156 cm^{-1} est sensible à l'action du solvant car il ne se retrouve dans la solution que vers 200 cm^{-1} . Par suite de la résolution limitée du spectromètre dans cette région, nous n'avons pas pu localiser son maximum.

Bien que le spectre de diffusion Raman ne soit pas connu, nous estimons que les maximums à 35, 60 et 98 cm^{-1} sont dus aux mouvements de translation des molécules dans la maille. Il y a en effet analogie dans les fréquences d'absorption des cristaux monocliniques possédant le groupe de symétrie infini C_{2h}^5 . Les fréquences 35 et 98 cm^{-1} passent à 46 et 105 cm^{-1} à 80 K et correspondent aux translations T'_{ac} des molécules dans le plan (010). Ces mouvements sont polarisés suivant $\vec{b}$. Le troisième mode translationnel T'_b situé vers 60 cm^{-1} n'est résolu que lorsque l'on abaisse la température de l'échantillon et se situe à 64 cm^{-1} , à 80 K.

Les autres maximums à 59, 80, 85 et 95 cm^{-1} sont attribués à des modes de réseau, car ils se situent à 65; 69; 83; 93,5; 103 et 116 cm^{-1} à 80 K. Ils sont dus, soit à des librations qui devraient apparaître en diffusion Raman, soit à des modes translationnels des deux éléments de la "molécule cristallographique". Ces fréquences seraient actives en absorption infrarouge par suite d'un couplage non symétrique par rapport au centre de cette molécule cristallographique.

Le spectre d'absorption infrarouge du pyrène révèle la présence d'un mode interne (60 cm^{-1}) outre les modes externes. Seules des mesures en lumière polarisée et à basse température ont permis d'isoler les trois modes translationnels prévus (35, 60 et 98 cm^{-1}). Il apparaît de nombreuses raies supplémentaires qui pourraient s'expliquer par un abaissement de la symétrie des mouvements des molécules à l'intérieur du réseau cristallin, provoqué par un encombrement relativement important des molécules dans la maille.

B - CHRYSÈNE

I - Généralités

Le chrysène ou 1-2-benzophénanthrène cristallise dans le système monoclinique et possède le groupe de symétrie infini $C_{2h}^6 (I_2/c)$. La maille élémentaire contient quatre molécules non équivalentes [28]. Nous pouvons utiliser la table des caractères dressée dans la partie IV au paragraphe V-1-2, pour obtenir le nombre de modes translationnels actifs en absorption infrarouge. Les mouvements de translation des molécules dans la maille se décomposent en $3a_g, 3b_g, 2a_u$ et $1b_u$. Seuls les modes a_u et b_u sont actifs en absorption infrarouge et donnent un moment dipolaire dirigé suivant $\vec{b}$ pour a_u et situé dans le plan (010) pour b_u .

II - Spectre Raman

Nous n'avons pas de données relatives au spectre Raman de basse fréquence.

III - Spectre d'absorption infrarouge

Le chrysène possède un plan de clivage facile suivant la direction $[001]$. Nous avons taillé des lames parallèlement à ce plan et orienté le champ électrique suivant les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ (figures 111 et 112). Les mesures sont faites à 80 et 290 K. Le chrysène se dissout très mal dans les solvants organiques transparents dans l'infrarouge et le spectre d'une solution de chrysène dans le benzène ne présente aucun maximum d'absorption pour une concentration de $3,6 \text{ mg/cm}^3$. Cette concentration est beaucoup trop faible pour déceler l'absorption due à des mouvements internes aux molécules.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 40.

IV - Interprétation

L'absence du spectre de la solution ne permet pas d'affirmer avec certitude que certains maximums d'absorption sont d'origine interne.

La polarisation et l'influence de l'abaissement de température nous permettent cependant d'attribuer les absorptions à 34, 57 et 89 cm^{-1} aux mouvements de translation des molécules dans la maille.

Les fréquences 34 et 89 cm^{-1} correspondent à une variation du moment dipolaire suivant $\vec{b}$; celle à 57 cm^{-1} est polarisée suivant $\vec{a}$. A 80 K, ces fréquences se situent à 41, 61 et 96 cm^{-1} .

Le mouvement dont la fréquence est 128 cm^{-1} correspond certainement à un mode interne. Par contre, il est impossible d'affirmer que les fréquences 67 et 103 cm^{-1} ont une origine interne.

Par analogie avec le phénanthrène, nous sommes amenés à penser qu'il s'agit plutôt de pivotements autour d'axes situés dans le plan de la molécule. L'absorption à 103 cm^{-1} serait due au pivotement autour du grand axe $\vec{OU}$ de la molécule et 67 cm^{-1} au pivotement autour du petit axe $\vec{OV}$. A 80 K, ces fréquences se situent à 70 et 109 cm^{-1} . Le pivotement actif serait symétrique par rapport à l'axe binaire.

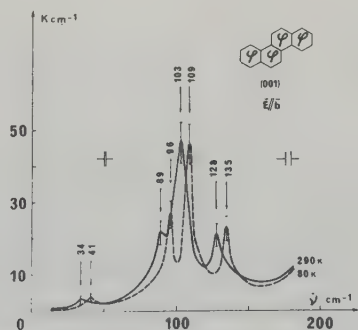
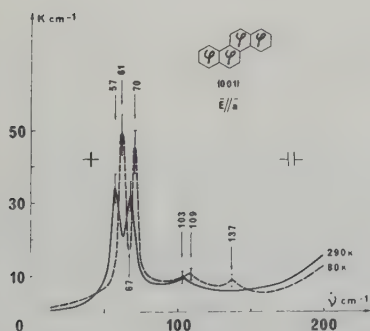


Fig. 111 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de chrysène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{a}$

Fig. 112 : Coefficient d'absorption d'une lame (001) de chrysène à 80 et 290 K. Le champ électrique $\vec{E}$ est orienté suivant l'axe $\vec{b}$

$\vec{E} // \vec{a}$		$\vec{E} // \vec{b}$		Interprétation
fig.111		fig.112		
290 K	80 K	290 K	80 K	
		34 → 41		$T'_{ac}(a_u)$
57 → 61				$T'_b(b_u)$
67 → 70				Interne ou $R'(OV)$?
		89 → 96		$T'_{ac}(a_u)$
103 → 109		103 → 109		Interne ou $R'(OU)$?
		128 → 135		Interne
	137			

Tableau 40

Fréquences des maximums d'absorption du chrysène

Il faut remarquer cependant que le maximum à 103 cm^{-1} est polarisé suivant $\vec{a}$ alors que dans le phénanthrène, le mode correspondant est polarisé suivant $\vec{b}$.

Le groupe de symétrie auquel appartient le chrysène ne permet pas l'activité des pivotements en absorption infrarouge, mais comme les molécules ont une dimension importante, il est permis de penser qu'elles se déforment lors des mouvements et qu'il s'en suit un abaissement de symétrie au niveau de la maille.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats précédents montre qu'il est possible d'observer par spectrométrie infrarouge les vibrations externes des cristaux moléculaires aromatiques. Dans les cas les plus simples, il existe une séparation très nette entre les domaines où se situent les vibrations internes et externes.

Dans quelques cas plus complexes où les molécules ont une dimension importante (pyrène - terphényle) les domaines se recouvrent et des vibrations internes de fréquence inférieure à 100 cm^{-1} se trouvent noyées parmi les vibrations externes. La polarisation ne suffit plus pour les isoler et il est nécessaire d'avoir recours à l'influence de la température. Le cas le plus significatif est celui de la benzophénone où la forte polarité de la molécule (3 D) donne naissance à des bandes de forte intensité qu'il est difficile de localiser.

Nous devons remarquer que même dans les cristaux où les molécules ne sont pas polaires, nous avons observé des bandes dont l'intensité est comparable à celle des bandes de la benzophénone.

C'est ainsi que la polarisation de la bande à 66 cm^{-1} du naphthalène peut s'expliquer par la polarisabilité de la molécule. Ce mécanisme semble général et peut être étendu à tous les cristaux étudiés ci-dessus.

La méthode classique du dénombrement des vibrations appliquée aux cristaux moléculaires où les molécules sont considérées comme

rigides, a permis dans presque tous les cas, d'observer le nombre prévu de bandes d'absorption. Cet accord entre l'expérience et la théorie, conduit à renforcer l'hypothèse des vibrations externes déjà vérifiée par effet Raman.

Les cristaux de basse symétrie appartenant au système monoclinique présentent généralement trois vibrations de translation. Lorsque la symétrie augmente (système orthorhombique), les translations se présentent sous forme de doublets (2-6-diméthylnaphtalène) et les pivotements deviennent actifs dans quelques cas (benzophénone et acénaphène).

Il eut été intéressant de vérifier l'activité des vibrations externes en augmentant la symétrie, mais cela n'a pas été possible car la majeure partie des cristaux aromatiques appartiennent aux systèmes monoclinique et orthorhombique.

Cependant lorsque la symétrie fait intervenir des axes d'ordre supérieur à 2, les vibrations externes ne sont plus actives en absorption infrarouge. C'est ainsi que l'hexaméthylènetétramine ne présente aucune absorption due à des vibrations externes dans le domaine $15 - 200 \text{ cm}^{-1}$. En effet, bien que la maille élémentaire comporte deux molécules, les vibrations de translation sont inactives. La molécule possède la symétrie du réseau I_{43m} et il est possible de construire une maille plus simple en prenant pour vecteur de base, le vecteur joignant les deux molécules. La nouvelle maille ainsi définie ne possède plus qu'une seule molécule et les vibrations externes (translations) sont inactives en absorption infrarouge. Les trois pivotements actifs en Raman [13] sont triplement dégénérés par suite de la symétrie cubique.

NOTATIONS

1. Le système de référence est défini par 3 vecteurs notés $\vec{x}$, $\vec{y}$, et $\vec{z}$ concourant en un point O. $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ désigne un système d'axes orthogonaux. Dans le cas du système monoclinique l'angle β que font les axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$ est différent de 90° et le système $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ n'est pas orthogonal. Pour la commodité des calculs, nous introduisons le système $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}')$ orthogonal, où $\vec{c}'$ est normal à $\vec{a}$ et $\vec{b}$. Ce système est connu sous le nom de système d'axes de Robertson. Pour figurer l'origine O, on écrira également $(\vec{Ox}, \vec{Oy}, \vec{Oz})$. $(\vec{OU}, \vec{OV}, \vec{OW})$ désigne le système d'axes d'inertie des molécules, O désigne cette fois le centre de gravité.
2. Les coordonnées d'un point P sont représentées par la projection sur les axes du système de référence du vecteur $\vec{OP}$ joignant l'origine au point P. Par exemple (x, y, z) désigne les coordonnées du point P dans le système d'axes $(\vec{Ox}, \vec{Oy}, \vec{Oz})$.
3. Un plan sera représenté par le symbole $(h\ k\ l)$ où h , k et l sont les indices de Miller. Par exemple le plan (111) coupe les axes $\vec{Ox}$, $\vec{Oy}$, $\vec{Oz}$ du trièdre de référence aux points de coordonnées $(1, 0, 0)$; $(0, 1, 0)$ et $(0, 0, 1)$.
4. Les directions sont également représentées par les indices de Miller et notées $[h\ k\ l]$. Ainsi la direction $[1\ 0\ 0]$ est normale au plan (100) .
5. Les axes hélicoïdaux sont représentés par une lettre, indiquant que l'axe est parallèle au vecteur correspondant, à laquelle nous ajoutons deux indices donnant l'ordre de l'axe et le glissement. b_{21} représente un axe hélicoïdal d'ordre 2 parallèle à $\vec{b}$ et de composante de glissement $\vec{b}/2$.
6. Les plans de glissement sont notés σ avec une lettre en indice indiquant l'axe auquel ce plan est normal. σ_a est normal à l'axe $\vec{a}$. La composante de glissement est indiquée explicitement.

Remarque

Dans la partie IV, nous avons utilisé dans les tables de caractères, la notation habituelle de la théorie des groupes. Un axe d'ordre n parallèle au vecteur $\vec{Oz}$ est noté $C_n(z)$. Les axes binaires dans un cristal orthorhombique comme la benzophénone sont notés $C_2(z)$, $C_2(y)$ et $C_2(x)$.

Les plans sont désignés par σ avec entre parenthèses les deux vecteurs de base servant à les définir. Ainsi le plan $\sigma(xz)$ est normal à $\vec{y}$ et il contient les axes $\vec{x}$ et $\vec{z}$.

Dans le cas particulier du système monoclinique, l'axe binaire est toujours dirigé suivant $\vec{Oy}$ et nous le notons C_2 . Le plan normal à cet axe est désigné par σ_h .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.C. ABRAHAMS and J.M. ROBERTSON
The Crystal and Molecular Structure of Naphthalene
Acta. Cryst. 2 (1949) 238
- [2] S.A. AZIZ
Raman Spectrum of Biphenyl in the solid state
Ind. J. Phys. 13 (1939) 247-52
- [3] K. BANERJEE et A. HAQUE
Structure of aromatic compounds Part. III. Benzophenone
Ind. J. Phys. 12 (1938) 87-94
- [4] Mlle F. BARTHELEMY
Etudes de spectres de basse fréquence de l'acide benzoïque cristallisé
D. E. S. Paris 1967
- [5] S. BHAGAVANTAM
Raman effect in relation to crystal structure : Lattice oscillations
Proc. Ind. Acad. Sci. 13 (1941) 543
- [6] S. BHAGAVANTAM and T. VENKATARAYUDU
Raman effect in relation to crystal structure
Proc. Ind. Acad. Sci. 179 (1939) 224
- [7] A. BREE and R.A. KYDD
Infrared Spectrum of Anthracene Crystals
J. Chem. Phys. 48 12 (1968) 5 319
- [8] A. BREE and R. ZWARICH
Vibrational Assignment of Fluorene from the Infrared and Raman Spectra
J. Chem. Phys. 51 (1969) 3 912

- [9] M. BRIGODIOT et J.M. LEBAS
Contribution à l'étude vibrationnelle de l'antracène
Comptes-Rendus 268 (1969) B. 51
- [10] D.M. BURNS and J. IBALL
The crystal and molecular structure of fluorene
Proc. Roy. Soc. (London) A 227 (1955) 200
- [11] N. LE CALVE, C. GARRIGOU-LAGRANGE, M.T. FOREL, Z. TOMCZAK et A. TRAMER
Etude du durène par spectroscopie infrarouge
J. Chim. Phys. 11-12 (1966) 1 445
- [12] L. COLOMBO et J.P. MATHIEU
Propriétés optiques et spectre de diffusion des cristaux d'antracène
Bull. Soc. Franc. Minéral.Crist. 83 (1960) 250-4
- [13] L. COUTURE-MATHIEU, J.P. MATHIEU, J. CREMER et H. POULET
Spectre de vibration de l'hexaméthylènetétramine
J. Chim. Phys. 48 (1951) 1
- [14] E. DECAMPS, D. CHANAL, A. HADNI et H. WENDLING
Sur les spectres d'absorption des polyéthylène et polypropylène dans l'infrarouge purs et additionnés de substances diverses organiques et minérales
J. de Phys. 28 (1967) 120-2
- [15] E. FRASSON, C. GARBUGLIO and S. BEZZI
Structure of the Monoclinic Form of p. dichlorobenzene at Low Temperature
Acta. Cryst. 12 (1959) 126
- [16] A. FRUHLING
Recherches sur le spectre Raman de quelques monocristaux aromatiques
Ann. Phys. 6 (1951) 401-80

- [17] A. FRUHLING
Recherches sur le spectre Raman de quelques monocristaux
aromatiques
Thèse Masson et Cie éditeurs Paris (1950)
- [18] A. HADNI
Contribution à l'étude théorique et expérimentale de l'infrarouge lointain
Thèse Masson et Cie éditeurs (1956)
Ann. de Phys. 13 série 1 (1956) 234
- [19] A. HADNI
Rôle du récepteur dans la détermination des éléments d'un spectromètre à réseau, application à l'infrarouge lointain
($20 \mu m < \lambda < 1\ 000 \mu m$)
Ann. de Phys. 13 série 1 (1956) 765
- [20] A. HADNI
Essentials of Modern Physics applied to the Study of the Infrared
Pergamon Press Ltd. London (1967)
- [21] A. HADNI, C. BOUSTER, E. DECAMPS, J.M. MUNIER et P. POINSOT
Spectres d'absorption de quelques composés minéraux et organiques dans l'infrarouge lointain (50 - 1 000 μm)
Publication du G. A. M. S. - Muray Print tome III p. 11
Paris (1962)
- [22] A. HADNI, E. DECAMPS et C. JANOT
Advances in Molecular Spectroscopy
Pergamon Press Ltd. (1962) 1 301
- [23] A. HADNI, C. JANOT et E. DECAMPS
Spectrométrie dans l'infrarouge lointain (50 - 350 μm)
Rev. Opt. 38 (1959) 9-10

- [24] A. HADNI, B. WYNCKE, G. MORLOT et X. GERBAUX
Translational frequencies of Molecules in Naphthalene, Durene
and Anthracene single crystals at low temperatures
J. Chem. Phys. 51 8 3 514
- [25] I. HARADA and T.H. SHIMANOUCI
Normal vibrations and intermolecular forces of crystalline
benzene and naphthalene
J. Chem. Phys. 44 (1966) 2 016-28
- [26] S.B. HENDRIKS
p. Bromochlorobenzene and its congeners : various equivalent
points in molecular lattices
Z. Krist. 84 (1933) 85-96
- [27] J. HOUSTY et J. CLASTRE
Structure cristalline de la forme triclinique du paradichlo-
robenzène
Acta. Cryst. 10 (1957) 695
- [28] J. IBALL
X rays analysis of the structure of chrysene
Proc. Roy. Soc. A 146 (1934) 140-53
J. IBALL and BURNS
The bond lengths in Chrysene
Acta. Cryst. 9 (1956) 314-5
- [29] A. KASTLER et A. ROUSSET
Recherches expérimentales sur la polarisation des raies Raman
de basse fréquence du naphthalène cristallisé
Comptes-Rendus 212 (1941) 191-3
- [30] A.I. KITAYGORODSKII
Cristallochimie des composés aromatiques. V. Structure cristallographique des dérivés β et 2-6 du naphthalène
Bull. Acad. Sci. U.R.S.S. Cl. Sci. Chim. 6 (1947) 561-70

- [31] A.I. KITAYGORODSKII
Crystallochemistry of aromatic compounds. IV Geometric analysis
of the distribution of the molecules in the crystal. Crystal
Structure of 2-6-dimethylnaphthalene
Bull. Acad. Sci. U.R.S.S. Cl. Sci. Chim. 6 (1946) 587-600
- [32] A.I. KITAYGORODSKII
La structure de l'acénaphène
J. Physik. Chem. U.R.S.S. 21 (1947) 1 085
- [33] A.I. KITAYGORODSKII
Organic Chemical Crystallography
Translated from Russian (1961) - Consultants Bureau
Enterprises Inc 227 West 17 th St, New-York, 11
- [34] A. KLUG
Cristalline Structure of parabromochlorobenzene
Nature 160 (1947) 570
- [35] A.W. KORSCHUNOV
Spectres de diffusion et symétrie du réseau de certains
cristaux avec le groupe spacial C_{2h}^5
Comptes-Rendus U.R.S.S. 74 (1950) 691-4
- [36] K. KREBS, S. SANDRONI and G. ZERBI
Low Frequency Vibrations of Crystalline Biphenyl
J. Chem. Phys. 40 12 (1964) 3 502
- [37] A. LAFORGUE
Le moment dipolaire des molécules conjuguées homopolaires
J. Chim. Phys. 48 (1951) 17.
- [38] J. LECOMTE
Spectroscopie dans l'infrarouge
Handbuch der Physik XXIV Berlin (1937)

- [39] W. MAIER und O. SCHIFFERDECKER
Zum Schwingungsspektrum des Benzoessäurekristalls
Spectr. Chim. Acta 18 (1962) 709-723
- [40] R. MANZONI and. ANSIDEI
The Raman Spectrum of isocyclic hydrocarbons with condensed nuclei
Gazz. Chim. Ital. 67 (1937) 790-802
- [41] A. McL. MATHIESON, J.M. ROBERTSON, V.C. SINCLAIR
The crystalline and Molecular Structure of Anthracene
Acta. Cryst. 3 (1950) 245-50
- [42] J.P. MATHIEU
Spectres de vibrations et symétrie des molécules et des cristaux
Hermann et Cie (1945)
- [43] J.P. MATHIEU et D. PENOT
Spectre Raman des cristaux de résorcine α et β
J. Chim. Phys. 5 (1955) 829
- [44] A. MITSUISHI, Y. YAMADA, S. FUJITA and H. YOSHINAGA
Polarizer for the Far - Infrared Region
Josa 50 (1960) 433
- [45] S.K. MUKERJI and L. SINGH
The Raman spectrum of p. diphenylbenzene
Phil. Mag. J. Sci. 37 (1946) 874-83
- [46] J.M. MUNIER
Etudes de spectres d'absorption et de réflexion des carbonates dans l'infrarouge lointain en lumière polarisée
D. E. S. Nancy (1961)
- [47] T.M.K. NEDUNGADI
Effect of crystal orientation on the Raman effect in naphthalene and benzophenone
Proc. Ind. Acad. Sci. XIII A. 3 (1941) 161

- [48] B. PASQUIER et J.M. LEBAS
Contribution à l'étude vibrationnelle du biphényle
J. Chim. Phys. 64 (1967) 765
- [49] G.S. PAWLEY
Model for dynamic of naphthalene and anthracene lattices
Phys. Stat. Sol. 20 (1967) 347
- [50] L.W. PICKETT
Crystal Structure of the Biphenyl series
Nature London 131 (1933) 513
- [51] P. POINSOT, X. GERBAUX, P. STRIMER et A. HADNI
Spectromètre à réseau pour l'infrarouge lointain, étude du titanate de baryum, du quartz et de l'eau liquide
Comptes-Rendus 233 (1961) 2 049-51
- [52] P. POMMEZ, M. LAFAIX, P. DELORME et V. LORENZELLI
Etude par absorption dans l'infrarouge lointain des oscillations de basse fréquence d'une série de dérivés benzéniques para-disubstitués
J. Chim. Phys. 64 10 (1967) 1 450
- [53] A.K. RAY
On the Origin of Low Frequency Raman Lines in para-dichloro-benzene
Ind. J. Phys. 25 (1951) 459
- [54] J.M. ROBERTSON
The Crystalline Structure of Anthracene
Proc. Roy. Soc. London A. 140 (1933) 79
- [55] J.M. ROBERTSON
X rays analysis of the crystalline structure of Durene
Proc. Roy. Soc. London A. 141 (1933) 594

- [56] J.M. ROBERTSON
Structure of Resorcinol
Proc. Roy. Soc. London A. 157 (1936) 79
- [57] J.M. ROBERTSON
The measurement of bond lengths in conjugated molecules of carbon centres
Proc. Roy. Soc. London A. 207 (1951) 101
- [58] G.A.S. J.M. ROBERTSON and T.H. GOODWIN
The Crystal and Molecular Structure of Benzoic Acid
Acta. Cryst. 8 (1955) 157
- [59] J.E. ROSENTHAL and G.M. MURPHY
Group theory and the Vibrations of Polyatomic Molecules
Rev. Mod. Phys. 8 (1936) 317
- [60] A. ROUSSET
La diffusion de la lumière par les molécules rigides
Editions du C. N. R. S. Gauthier Villars Paris (1947)
- [61] A. ROUSSET
Effet Raman dans les cristaux : pivotements et rotations des molécules dans les cristaux organiques
Ann. Phys. 20 (1945) 53
- [62] A.V. SHUBNIKOV and N.N. SHEFTAL
Growth of Crystals
Consultants Bureau Inc. New-York
Chapman and Hall, Ltd London (1959)
- [63] D.G. STOCKBARGER
Production of large single crystals of lithium fluoride
Rev. Sci. Instr. 7 (1936) 133-6

- [64] Z. TOMCZAK, A. TRAMER, J.W. ROHLEDER and T. LUTY
Molecular and crystal structure of 2-3-dimethylnaphthalene
from polarized infrared spectra and diamagnetic anisotropy
studies
Acta Physica Polonica XXXII 5 (1967) 11
- [65] M. VUKS
Relation in the Raman spectra of similar crystals and the
rotational oscillation of molecules
Acta. Physicochimica U.R.S.S. XX 6 1 (1945) 11-24
- [66] F.T. WALLS and F.W. BANES
Association of some Organic Acids in Benzene solution
J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945) 898-9
- [67] A.F. WELLS, M.A. Ph. D.
Crystal Habit and Internal Structure
Phil. Mag. 37 (1946) 184
- [68] H. WENDLING
Contribution à l'étude de la liaison hydrogène - Absorption
des liquides dans l'infrarouge lointain
D. E. S. Nancy (1967)
- [69] P. WEULERSSE
Calcul des fréquences Raman externes des cristaux de naphta-
lène et d'anthracène
Comptes-Rendus 264 (1967) 327-9
- [70] A.N. WINCHELL
The Optical properties of organic compounds
Academic Press Inc., Publishers New-York, N.Y. (1954)
- [71] B. WYNCKE
Etude de la Pyroélectricité du sulfate de glycolle
D. E. S. Nancy (1963)

- [72] B. WYNCKE, A. HADNI, D. CHANAL et E. DECAMPS
Sur l'absorption des cristaux organiques dans l'infrarouge
lointain et les vibrations externes des molécules
Ann. Phys. 2 (1967) 123-139
- [73] B. WYNCKE, A. HADNI, H. WENDLING, X. GERBAUX, P. STRIMER et
G. MORLOT
Spectres d'absorption d'un cristal d'acide benzoïque en lumière
polarisée à la température de l'hydrogène liquide et à tempéra-
ture ordinaire
J. Phys. 29 (1968) 851-6
- [74] B. WYNCKE et A. HADNI
Sur la polarisation infrarouge de la raie de translation
parallèle à l'axe monoclinique du naphthalène à 66 cm^{-1}
J. Phys. 30 (1969) 943

NOM DE L'ETUDIANT : Monsieur WYNCKE Bruneau

Nature de la thèse : Docteur ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 17.9.70

Le Doyen,



J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 30 Septembre 1970
à l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier NANCY

Dépôt Légal n 696 Faculté des Sciences Editeur
3ème Trimestre 1970

